

KOBALT (I)-KOMPLEXE MIT 1.1.1-TRIS (DIPHENYLPHOSPHINO- METHYL)-ÄTHAN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Joachim Schindler
aus Magdeburg

KOBALT (I)-KOMPLEXE MIT 1.1.1-TRIS (DIPHENYLPHOSPHINO- METHYL)-ÄTHAN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
Joachim Schindler
aus Magdeburg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1975

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Behrens

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. H. Behrens

Meinen Eltern

Meiner Frau



Buchhandlung des H. Reichsarchivs, Berlin, 1914
Verlag des Reichsarchivs, Berlin, 1914
Verlag des Reichsarchivs, Berlin, 1914
Verlag des Reichsarchivs, Berlin, 1914

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Professor Dr. J. Ellermann danke ich für die
Diskussion der IR-Spektren
Herrn G. Rosenbauer gilt mein Dank für die Durch-
führung der magnetischen Messungen

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL.....	1
A) Das Reaktionsverhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegenüber Liganden mit Donatoren der V. Hauptgruppe.....	1
I) Liganden mit N-Donatoren.....	1
II) Liganden mit P-Donatoren.....	2
1) Einzähnige tertiäre Organophosphine.....	2
2) Zweizähnige tertiäre Organophosphine.....	5
3) Dreizähnige tertiäre Organophosphine.....	5
4) Vierzähnige tertiäre Organophosphine.....	6
B) Der dreizähnige P-Ligand 1.1.1-Tris(diphenylphosphino- methyl)-äthan (TDPME).....	8
I) Darstellung.....	8
II) Koordinationsmöglichkeiten von TDPME.....	8
C) Bicyclische Dicarboxyl-kobalt(I)-Salze.....	11
I) Valenzdisproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TDPME..	11
II) Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit CH_3J , HClO_4 und $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	12
III) Diskussion der IR- und Raman-Spektren der Dicar- boxyl-kobalt(I)-Salze.....	14
D) Tetraedrisch konfigurierte, paramagnetische Kobalt(I)- Komplexe und Derivate.....	19
I) Photochemische Reaktionen zur Darstellung tetra- edrisch konfigurierter, paramagnetischer Kobalt(I)- Komplexe.....	19
II) IR- und FIR-Spektren von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J},$ NCO, N_3).....	23

1) Halogenkomplexe.....	23
2) $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$	24
3) $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$	25
III) Reaktionen von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) mit Kohlenmonoxid.....	26
1) Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).....	26
2) Darstellung von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{PR}_2$	28
3) Diskussion der IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{PR}_2$	29
IV) Reaktionen von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) mit mole- kularem Sauerstoff.....	31
1) Darstellung von $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$)....	31
2) Diskussion der IR-Spektren von $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$).....	32
V) Oxydative Addition von Phenanthrenchinon-9.10 an $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$	34
E) Ein bicyclischer Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplex....	39
I) Darstellung.....	39
II) Diskussion der IR-Spektren von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$..	40
F) Neue Hydrido-kobalt(I)-Komplexe.....	41
I) Bekannte Ergebnisse.....	41
II) Ein monocyclischer Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)- Komplex.....	44
1) Darstellung.....	44

2) Diskussion der IR- und ^1H -NMR-Spektren von	
$\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{PR}_2\cdot\text{BH}_3$	45
III) Ein bicyclischer Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplex.....	49
1) Darstellung.....	49
2) IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von	
$\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ bzw. $\text{CoD}(\text{CO})(\text{TDPME})$	50
3) Reaktionsweisen von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	53
a) Verhalten gegenüber Natriumamalgam.....	53
b) Umsetzung mit CH_3J	53
c) Reaktion mit HClO_4	54
G) Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit wässrigem Alkalimetallhydroxid.....	56
I) Basenreaktionen neutraler Metallcarbonyle.....	56
II) Basenreaktionen ionischer Metallcarbonylderivate...57	
1) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit LiOH ..57	
2) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaOH ..60	
3) Diskussion der IR-Spektren von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME})\cdot 3$ -Aceton, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ und $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	60
a) $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME})\cdot 3$ Aceton.....	60
b) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$	62
c) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	64
H) Über Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexe und Hydrido-kobalt(I)-Komplexe mit TDPME als Liganden.....	65
I) Bekannte Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexe.....	65
II) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaNH_2 ...67	

III)	Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur.....	68
IV)	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in flüssigem NH_3 bei 60°C	69
V)	Säurekatalysierte Hydrolyse von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$	71
VI)	Diskussion der IR-Spektren von $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})$ - (CONH_2).....	72
VII)	IR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$	73
VIII)	IR-Spektren von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	74
EXPERIMENTELLER TEIL.....		75
A)	Allgemeine Vorbemerkungen.....	75
I)	Arbeitsmethodik.....	75
II)	Bemerkungen zu den Analysen.....	75
III)	Bemerkungen zu den Messungen.....	76
B)	Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze.....	78
1)	$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	78
2)	$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{J}$	79
3)	$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$	79
4)	$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	80
5)	$\text{CoJ}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{CH}_3]\text{J}^-$	80
C)	Tetraedrisch konfigurierte Kobalt(I)-halogenid- und pseudohalogenid-Komplexe und Derivate.....	81
I)	Verbindungen des Typs $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J},$ NCO, N_3).....	81
1)	$\text{CoCl}(\text{TDPME})$	81
2)	$\text{CoBr}(\text{TDPME})$	82
3)	$\text{CoJ}(\text{TDPME})$	82

4) $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$	82
5) $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$	83
II) Umsetzungen von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit CO ..	84
1) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{Cl}$	84
2) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{Br}$	84
3) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{J}$	85
III) Reaktion von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ mit CO	85
IV) Hochdruckreaktion von $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ mit CO	86
V) Reaktion von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) mit O_2	86
1) $\text{Co}(\text{NCO})(\text{O}_2)(\text{TDPME})$	87
2) $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{O}_2)(\text{TDPME})$	87
VI) $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$	87
VII) $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$	88
D) Hydrido-kobalt(I)-Komplexe und Derivate.....	89
I) $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2\cdot\text{BH}_3$	89
II) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	90
III) Umsetzung von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ mit CH_3J zu $\text{CoJ}(\text{TDPME})$	91
IV) $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$	91
E) Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit wässri- gem Alkalimetallhydroxid.....	92
I) $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$	92
II) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$	92
III) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ mit Li	93
IV) Reaktion von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$ mit H_2O	93
V) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaOH ...	94

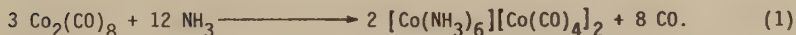
F) Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexe und Hydrido-kobalt(I)-Komplexe mit TDPME als Liganden.....	94
I) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaNH_2 zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	94
II) $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$	95
III) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem NH_3 bei 60°C zu $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$	95
IV) Reaktion von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$ mit H_2O zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	96
ZUSAMMENFASSUNG.....	97

A L L G E M E I N E R T E I L

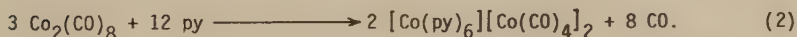
A) Das Reaktionsverhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegenüber Liganden mit Donatoren der V. Hauptgruppe

I) Liganden mit N-Donatoren

Von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist bekannt, daß es mit N-Basen Valenzdisproportionierungsreaktionen eingeht. In flüssigem NH_3 erhält man z. B. das Hexammin-kobalt(II)-Kation sowie das Tetracarbonyl-kobaltat(-I)-Anion gemäß^{1,2)}:



Analog verlaufen Umsetzungen mit Aminen wie z. B. Pyridin³⁻⁶⁾:



1) W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700 (1953).

2) W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 17 (1937).

3) W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmann, Chem. Ber. 65, 1090 (1932).

4) H. W. Sternberg, J. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3148 (1953).

5) W. F. Edgell, C. Magee u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4185 (1956).

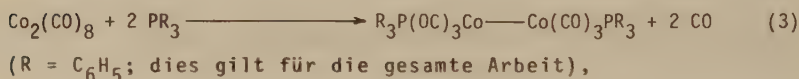
6) W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 (1960).

II) Liganden mit P-Donatoren

Im Unterschied zu den Umsetzungen mit Stickstoffbasen, führen die Valenzdisproportionierungsreaktionen mit Phosphinliganden in der Regel zu Kobalt(I)-Kationen sowie dem Tetracarbonyl-kobaltat(-I)-Anion.

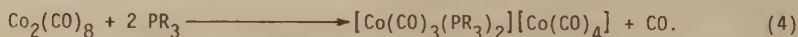
1) Einzähnige tertiäre Organophosphine

Die Reaktionsweise von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ hängt im allgemeinen vom Reaktionsmedium ab⁷⁻⁹). In unpolaren Solventien tritt vielfach Substitution gemäß,



ein. Das phosphinsubstituierte Kobaltcarbonyl weist im Festzustand keine CO-Brücken mehr auf. Die Bindung beruht auf einer Metall-Metall-Wechselwirkung.

Anders der Reaktionsverlauf in polaren Solventien wie Aceton:



Erstmals wurde diese Verbindung von W. Reppe und W. J. Schweckendiek¹⁰⁾ aus Dioxan isoliert.

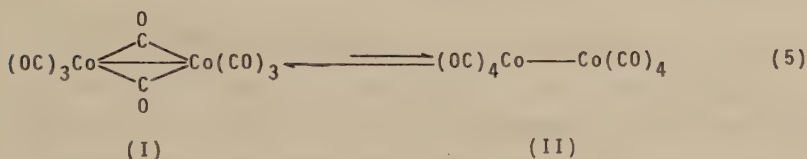
7) W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).

8) W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 91, 1230 (1958).

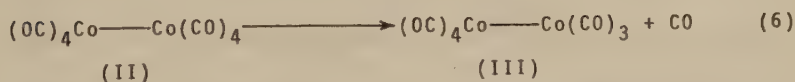
9) A. Sacco, Ann. Chim. (rome) 43, 495 (1953).

10) W. Reppe u. W. J. Schweckendiek, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).

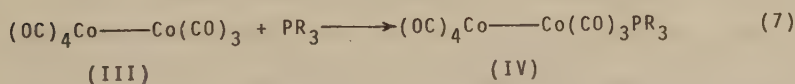
Der kristalline Zustand von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird durch Struktur (I)



wiedergegeben. In Lösung liegt ein Gleichgewicht mit der CO-brückenfreien Struktur (II) vor¹¹⁾. Diese stellt die Ausgangsbasis für den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dar⁸⁾. Bei einem Molverhältnis von 1:2 ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Phosphinkonzentration unabhängig¹²⁾. Man schließt daraus, daß der Primärschritt gemäß (6) einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus gehorcht. In schneller Reak-



tion bildet sich das Addukt (IV). Phosphingruppen sind schlech-

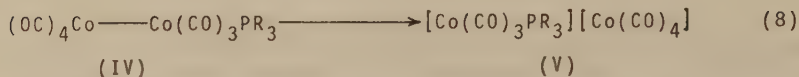


tere d-Elektronenakzeptoren als CO-Moleküle. Es kommt daher zu einer formalen Anhäufung von negativer Ladung am Kobaltatom. Das System kann dem Zwang ausweichen, indem es unter Abspaltung des edelgaskonfigurierten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions die negative Ladung einer Molekülhälfte überträgt, und sie durch Rückkopplung

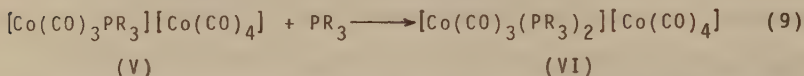
11) K. Noack, Spektrochim. Acta (London) 19, 1925 (1963).

12) R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 657 (1963); H. Werner, Angew. Chem. 80, 1017 (1968).

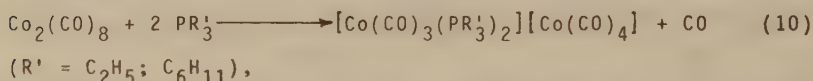
in die antibindenden Zustände der CO-Moleküle abgibt. Das ver-



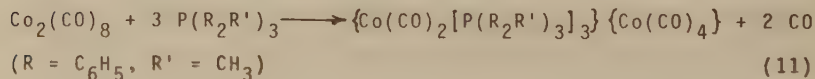
bleibende vierfach koordinierte Kobalt(I)-Kation besitzt eine d^8 -Elektronenanordnung und kann sich durch Addition einer weiteren Phosphinmolekel koordinativ absättigen.



Valenzdisproportionierungsreaktionen mit weiteren einzähnigen Phosphinliganden wie $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ führen nach W. Hieber und W. Freyer⁷⁾ ebenfalls gemäß,



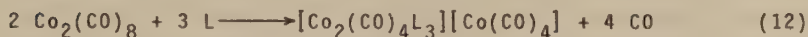
zu Tricarbonyl-kobalt(I)-Kationen unter Eliminierung einer CO-Gruppe. N. Geheeb und J. Ellermann gelangten letztlich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{P}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\}_3$ in Dioxan bei einem Molverhältnis von 1:3 zu einem Dicarbonyl-kobalt(I)-Kation (Gl. 11)¹³⁾.



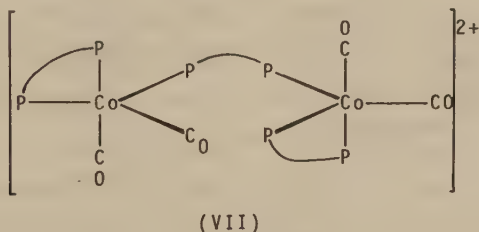
13) N. Geheeb u. J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.

2) Zweizählige tertiäre Organophosphine

Auch mit zweizähligen P-Liganden wie 1.2-Bis(di-phenylphosphino)-äthan $R_2P(CH_2)_2PR_2$ (L) tritt nach A. Sacco Valenzdisproportionierung von $Co_2(CO)_8$ ein¹⁴⁾.



Nach R. L. Petersen und K. L. Watters kommt dem Kation eine Struktur (VII) mit angenäherter C_{2v} -Symmetrie der Kobaltkoordinationspolyeder zu¹⁵⁾, richtiger dürfte wohl aber die Annahme einer lokalen C_s -Symmetrie sein.



3) Dreizählige tertiäre Organophosphine

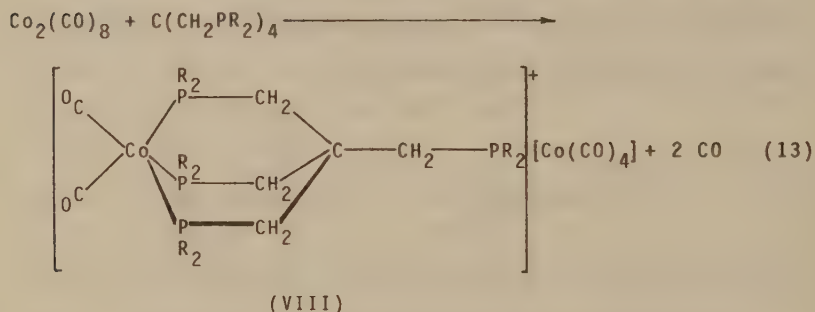
Der dreizählige Phosphinligand Bis(2-diphenylphosphinoäthyl)-phenylphosphin $(C_6H_5)P[CH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2$ reagiert mit $Co_2(CO)_8$ nur zweifachkoordinierend-monometallisch. Man gelangt zu einem zweikernigen Tetracarbonyl-dikobalt(I)-Kation analog der oben gezeigten Struktur (VII)¹⁵⁾.

14) A. Sacco, Gazz. chim. ital. 93, 698 (1963).

15) R. L. Petersen u. K. L. Watters, Inorg. Chem. 12, 3009 (1973).

4) Vierzählige tertiäre Organophosphine

Bringt man den potentiell vierzähligen P-Liganden Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan $C(CH_2PR_2)_4$, der aus sterischen Gründen jedoch gegenüber einem Koordinationszentrum nur maximal dreifachkoordinierend wirken kann, mit $Co_2(CO)_8$ in Benzol im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion, so erhält man nach Gl. (13) durch Valenzdisproportionierung die salzartige bicyclische Verbindung (VIII)¹⁶⁾.

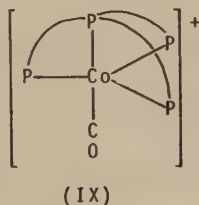


Die vierzählige Wirkungsweise tetratertiärer Phosphinliganden in Kobalt(I)-Kationen wird durch Valenzdisproportionierungsreaktionen und Eliminierung von 3 CO-Gruppen mit $Co_2(CO)_8$ und folgenden Phosphinliganden verifiziert: a) Tris-(o-diphenylphosphinophenyl)-phosphin¹⁷⁾ b) Tris(diphenylphosphinoäthyl)-

16) J. Ellermann u. W. Ullmer, Z. Naturforsch. 25b, 1353 (1970).

17) J. G. Hartley, D. G. E. Kerfoot u. L. M. Venanzi, Inorg. Chim. Acta 1, 145 (1967).

phosphin¹⁵⁾ c) 1.1.4.7.10.10-Hexaphenyl-1.4.7.10-tetraphosphadekan¹⁵⁾. Allen Kationen kommt folgende prinzipielle Struktur (IX) zu¹⁵⁾.

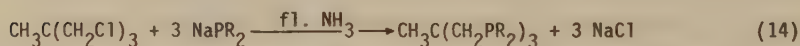


Wie aus Abschnitt A II 3 ersichtlich, konnte mit tertiären Phosphinliganden bisher keine dreifachkoordinierende-monometallische Wirkungsweise der Liganden im System mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erzielt werden. In der vorliegenden Dissertation wurde daher das komplexchemische Verhalten von 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-äthan gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ untersucht. Diese Untersuchungen erschienen erfolgversprechender, da $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ gegenüber $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ günstigere sterische Voraussetzungen für eine Dreifachkoordination mitbringt.

B) Der dreizählige P-Ligand 1.1.1-Tris(diphenylphosphino-
methyl)-äthan (TDPME)

I) Darstellung:

1.1.1-Tri(hydroxymethyl)-äthan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, wird mit Thionylchlorid zu 1.3-Dichloro-2-chlormethyl-2-methylpropan $\hat{=}$ 1.1.1-Tri(chlormethyl)-äthan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, umgesetzt¹⁸⁾, das in flüssigem NH_3 mit Natriumdiphenylphosphid zu dem dreizähligen P-Liganden 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-äthan nach Gl. (14) reagiert¹⁹⁾. Entsprechend der international üblichen, angelsächsischen Bezeichnung 1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)-ethane wird der Komplexligand mit TDPME abgekürzt.



[R = C_6H_5 ; TDPME = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$]

II) Koordinationsmöglichkeiten von TDPME

Gegenüber nur einem Koordinationszentrum vermag TDPME einfach- (Xa), zweifach- (Xb)²⁰⁻²⁵⁾ und dreifachkoordinierend-monometallisch (Xc)²⁵⁻²⁷⁾ zu wirken.

18) W. H. Urry u. J. R. Eiszner, J. Amer. chem. Soc. 74, 5825 (1952).

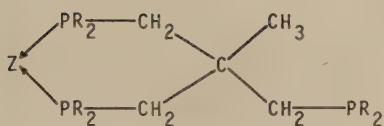
19) W. Hewertson u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 1490.

Man erhält auf diese Weise bei (Xb) monocyclische und im Fall von (Xc) bicyclische Komplexe.

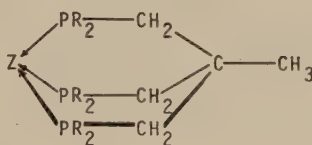
Ein Koordinationszentrum:



(Xa)



(Xb)



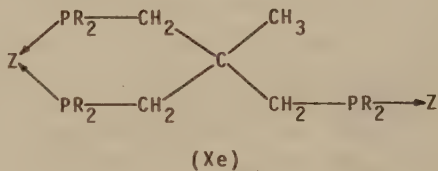
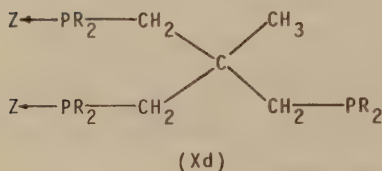
(Xc)

(R = C₆H₅; Z = Koordinationszentrum)

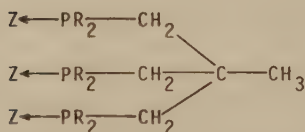
-
- 20) N. Flitcroft, J. M. Leach u. F. J. Hopton, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 137 (1970).
- 21) J. Chatt, F. A. Hart u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 2537.
- 22) H. Behrens u. W. Aquila, Z. anorg. allg. Chem. 356, 8 (1967).
- 23) W. S. Tsang, D. W. Meek u. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 7, 1263 (1968).
- 24) R. B. King, L. W. Houk u. K. H. Pannell, Inorg. Chem. 8, 1042 (1969).
- 25) R. Davis u. J. E. Fergusson, Inorg. Chim. Acta, 4, 16 (1970).
- 26) J. Chatt u. F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] 1965, 812.
- 27) W. O. Siegl, S. J. Lapporte u. J. P. Collman, Inorg. Chem. 10, 2158 (1971).

Gegenüber zwei Koordinationszentren kann der Ligand entweder zwei (Xd) oder drei P-Atome (Xe)^{28,29} koordinativ betätigen. Schließlich vermag er auch drei Koordinationszentren mit jeweils einem P-Atom zu besetzen (Xf).

Zwei Koordinationszentren:



Drei Koordinationszentren:



(R = C₆H₅; Z = Koordinationszentrum)

Geometrisch kann der Ligand bei der Wirkungsweise (Xc) die drei Positionen der Seite eines Tetraeders, einer trigonalen Bipyramide, einer quadratischen Pyramide, einer pentagonalen Pyramide oder eines Oktaeders besetzen. Er vermag jedoch nicht in irgendeinem Koordinationspolyeder eine meridionale Anordnung einzunehmen.

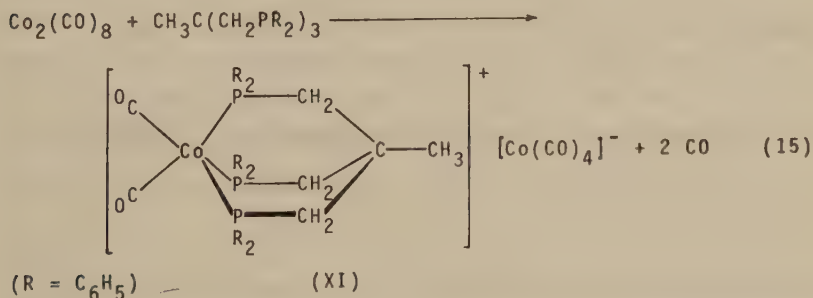
28) H. Behrens u. H. Brandl, Z. Naturforsch. 22b, 1353 (1967).

29) R. B. King u. A. Efraty, Inorg. Chem. 8, 2374 (1969).

C) Bicyclische Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze

1) Valenzdisproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TDPME

In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan³⁰⁾ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Valenzdisproportionierung zu einem bicyclischen Dicarbonyl-kobalt(I)-Kation und dem Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ umsetzt¹⁶⁾. Eine Raman-spektroskopische Untersuchung zur Rassenfestlegung der (CO)-Valenzschwingungen mit Hilfe von Polarisationsmessungen scheiterte dabei an der tiefen Farbe der Verbindung. Im folgenden wird das komplexchemische Verhalten von TDPME gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ untersucht. Bei einem Molverhältnis von 1:1 verläuft die Reaktion in Benzol einheitlich unter Valenzdisproportionierung (Gl. 15). Dabei werden 2 Mol CO/Mol



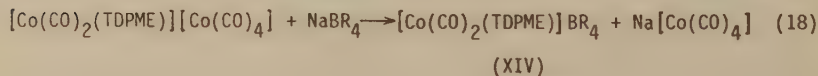
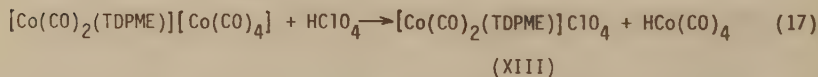
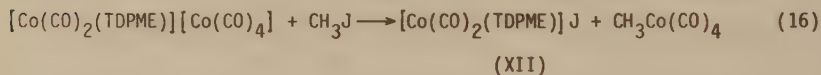
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eliminiert und das Salz fällt in Form orangefarbener Nadeln an. Die analysenreine Verbindung ist wenig luftempfindlich und kristallisiert, wie die Analyse und das ^1H -NMR-Spek-

30) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

trum zeigen, mit einem Mol Kristallbenzol pro Formelgewicht (C_6H_5 : $\tau = 2.92$ ppm; C_6H_6 : $\tau = 2.82$ ppm). In Aceton findet man die erwartete Leitfähigkeit eines 1:1 Elektrolyten.

II) Reaktionen von $[Co(CO)_2(TDPME)][Co(CO)_4]$ mit CH_3J
 $HClO_4$ und $Na[B(C_6H_5)_4]$

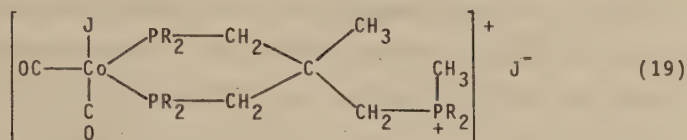
Umsetzungen von $[Co(CO)_2(TDPME)][Co(CO)_4]$ in THF unter Rückfluß mit CH_3J , $HClO_4$ und $Na[B(C_6H_5)_4]$ führen zu den Salzen $[Co(CO)_2(TDPME)]X$ [$X = J, ClO_4$ und $B(C_6H_5)_4$] Gl. (16)-(18). Auf Zugabe von Äther fallen die Verbindungen (XII)-(XIV) in kristalliner Form an. Sie sind alle 1:1 Elektrolyte.



($R = C_6H_5$)

Mehrtägige Einwirkung von CH_3J auf das Jodid (XII) in acetonischer Lösung führt zur Abscheidung einer braunorangen Verbindung, in der TDPME nur zweifach koordiniert. Die dritte Phosphingruppe ist durch CH_3J quaternisiert. Die charakteristische fünffache Koordination des Kobalt(I)-Kations wird durch zwei CO-Gruppen und ein Jodid komplettiert. Zugabe von

$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in Lösung bewirkt den Ersatz nur eines Jodids durch $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$. Die Möglichkeit, eine Phosphingruppe zu



(XV)

quaternisieren, läßt den Schluß zu, daß in dem bicyclischen Dicarbonyl-kobalt(I)-Kation eine Phosphingruppe lockerer gebunden ist als die beiden restlichen. Über Gleichgewichte zwischen zwei- und dreifachkoordinierender Wirkungsweise von TDPME ist wiederholt berichtet worden^{25,27,31,32}). Bei Salzen deren Anion relativ leicht koordinierend tätig werden kann, ist hier zumindest in Lösung eine Gleichgewichtsform anzunehmen, bei der eine Phosphingruppe durch das Anion substituiert ist und die bevorzugt fünffache Koordination des Kobalt(I)-Kations erhalten bleibt. Dafür spricht auch die verhältnismäßig bessere Löslichkeit des Jodids (XII) in Benzol gegenüber Salzen mit den Anionen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $\text{C}_{10}\text{H}_8^-$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$.

31) R. Davis u. J. E. Fergusson, Inorg. Chim. Acta, 5, 23 (1970).

32) W. O. Siegl, S. J. Lapporte u. J. P. Collman, Inorg. Chem. 12, 674 (1973).

III) Diskussion der IR- und Raman-Spektren der Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze

Der durch Valenzdisproportionierung entstandene ionische Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ zeigt im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen eine sehr intensitätsstarke und breite Absorption bei 1891 cm^{-1} , sowie zwei Banden mittlerer Intensität bei 2033 und 1975 cm^{-1} (Tab. 1).

Tab. 1. Charakteristische Absorptionen des bicyclischen Kobalt(I)-Komplexes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in cm^{-1} .

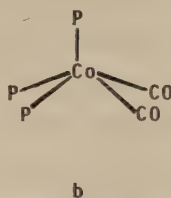
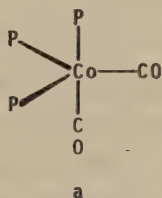
Phase:	KBr/Nujol *)	CH_2Cl_2	Aceton
Spektrum:	IR	IR	Raman
$\nu(\text{CO})$ Kation	2023 m-st (A') 1968 m-st (A'')	2033 m-st (A') 1975 m (A'')	2028 s (A') tp 1972 s (A'') dp
$\nu(\text{CO})$ Anion	1905 Sch (A_1) 1885 sst (F_2)	1891 sst (F_2)	1898 m (A_1) 1885 m (F_2)
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	1093 m		1093 m-st
$\delta(\text{CoCO})$	589 m 555 sst 540 st Sch	590 s-m 558 sst 540 s Sch	585 s-m 558 s-m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, b = breit, tp = teilpolarisiert, dp = depolarisiert.

*) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

Bei der Bande um 1891 cm^{-1} handelt es sich zweifelsfrei um die einzige IR-erlaubte entartete (CO)-Valenzschwingung (F_2) des tetraedrisch konfigurierten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions^{22,33}). Im Festkörperspektrum findet sich auch die eigentlich IR-verbotene (CO)-Valenzschwingung des Anions bei 1905 cm^{-1} (A_1). Die bei 1975 und 2033 cm^{-1} auftretenden Absorptionen werden den CO-Gruppen des Kobalt(I)-Kations zugesprochen¹⁶).

TDPME wirkt als dreizähliger Ligand cis-konfigurierend. Daraus resultiert, daß die zwei CO-Gruppen des bicyclischen Kobalt(I)-Kations ebenfalls cis-Positionen einnehmen müssen. Als Koordinationspolyeder sind die Strukturen a und b zu diskutieren. Beide gehören der Punktgruppe C_s an.



Im IR- wie auch im Raman-Spektrum sind daher jeweils 2 (CO)-Valenz-, 2 (CoC)-Valenz- und 4 (CoCO)-Deformationsschwingungen zu erwarten. Rassenzuordnung für a: $2\nu(\text{CO})$: $2A'$, $2\nu(\text{CoC})$: $2A'$, $4\delta(\text{CoCO})$: $2A' + 2A''$. Rassenzuordnung für b: $2\nu(\text{CO})$: $A' + A''$, $2\nu(\text{CoC})$: $A' + A''$, $4\delta(\text{CoCO})$: $2A' + 2A''$. Soweit diese Banden aufgefunden wurden, sind sie in Tab. 1 mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Eine Unterscheidung der Strukturen a und b ist auf Grund des Raman-Spektrums an Hand der polari-

33) W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 (1960).

sierten (A') $\nu(\text{CO})$ -Linien möglich. Für die Struktur a sind zwei polarisierte $\nu(\text{CO})$ -Linien zu erwarten, während b nur eine polarisierte $\nu(\text{CO})$ -Bande geben sollte. Ein Raman-Spektrum des Salzes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in acetonischer Lösung zeigt, daß die Bande bei ca. 2033 cm^{-1} polarisiert, und die bei ca. 1975 cm^{-1} depolarisiert ist. Erstere ist daher der Rasse A' und letztere der Rasse A" zuzuordnen. Demgemäß kommt $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ die Struktur b zu.

Übereinstimmend zeigen die IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})] \text{X}$ [$\text{X} = \text{J}, \text{ClO}_4$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$] nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden nahezu gleicher Intensität bei 2033 und 1975 cm^{-1} (Tab. 2). Die sehr intensitätsstarke und breite Absorption bei 1095 cm^{-1} im Spektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$ wird der asymmetrischen (ClO) -Valenzschwingung (F_2) des tetraedrisch konfigurierten Perchloratanions zugesprochen (Tab. 2)³⁴⁾.

Die Verbindung $\text{CoJ}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2^+\text{PR}_2\text{CH}_3]\text{J}^-$, die den dreizähligen Phosphinliganden TDPME nur zweifachkoordinierend enthält, zeigt ebenfalls 2 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gleicher Intensität bei 2027 und 1959 cm^{-1} (Tab. 3). Dies deutet an, daß die CO-Gruppen auch hier cis-Stellung zueinander einnehmen. Die im Vergleich zu $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ auftretende leichte Verschiebung der Banden nach längeren Wellen resultiert aus der geringeren π -Akzeptoreigenschaft des Jodids gegenüber der PR_2CH_2 -Gruppe des P-Liganden. Das Vorliegen einer Phosphoniumgruppierung folgt aus der Absorption bei 1119 cm^{-1} [$\nu_1(\text{P}^+-\text{C}_6\text{H}_5)$] und den zusätzlich auftretenden $\delta(\text{CH}_3)$ -Deformationsschwingungen (Tab. 3).

34) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York 1970, S. 111.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen der bicyclischen Dicarbonyl-kobalt(1)-Salze
 $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDFME})]X$ [$X = \text{J}, \text{ClO}_4$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$] in cm^{-1} .

Verbindung:		$X = \text{J}$		$X = \text{ClO}_4$		$X = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	
Zuordnung:		$X = \text{J}$		$X = \text{ClO}_4$		$X = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	
		KBr/Nujol*)	CH_2Cl_2	KBr/Nujol*)	CH_2Cl_2	KBr/Nujol*)	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$		2018 st 2010 st Sch 1967 m Sch 1952 m 1097 m	2032 m-st 1975 m	2023 sst 1962 st	2033 st 1975 st	2025 st 1961 sst 1095 m	2033 st 1976 m-st
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$							
$\nu(\text{ClO})$				1095 sst, b			
$\delta(\text{ClO}_2)$				626 m-st	628 m-st		
$\delta(\text{CoCO})$		588 m-st 560 st	591 s-m 558 m-st	588 m 560 st	589 m 557 st	588 m 552 st	
$\nu(\text{CoC})^{**})$		485 m-st, b 458 m, b	492 s 460 s-m				

Abkürzungen wie in Tab. 1. Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. **) mit $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$.

Tab. 3. Charakteristische IR-Absorptionen von
 $\text{CoJ}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{P}^+\text{R}_2\text{CH}_3]\text{J}^-$ in cm^{-1} .

Zuordnung:	KBr/Nujol ^{*)}	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$	2021 st	2027 m
	1957 m-st	
	1945 st	1959 m
$\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	1119 m	
$\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	1098 m	
$\nu(\text{CH}_3)$	917 s-m	
	899 s-m	
$\delta(\text{CoCO})$	599 m-st	
	563 st	

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

D) Tetraedrisch konfigurierte, paramagnetische Kobalt(I)-Komplexe und Derivate

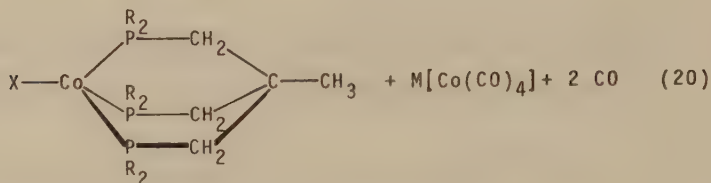
I) Photochemische Reaktionen zur Darstellung tetraedrisch konfiguierter, paramagnetischer Kobalt(I)-Komplexe

Tetraedrisch konfigurierte, paramagnetische Komplexe von Kobalt(I) sind in der Literatur verhältnismäßig selten anzutreffen. So wurden Verbindungen des Typs CoXL_3 [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]³⁵⁾ und solche des Typs $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)³⁶⁾ beschrieben. Die Darstellung erfolgte in allen Fällen durch Reduktion der entsprechenden Kobalt(II)halogenide mittels NaBH_4 in Anwesenheit der jeweiligen Phosphinliganden.

Eine neue Methode zur Darstellung tetraedrisch konfiguierter, paramagnetischer Komplexe der generellen Formel $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) wurde in der UV-Bestrahlung acetonischer Lösungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Gegenwart der suspendierten Salze MX ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) gefunden. Die Verbindungen sind alle acetonunlöslich und fallen in kristalliner Form an. Überschüssiges Alkalimetallsalz kann mit N_2 -gesättigtem Wasser ausgewaschen werden. Versuche, analoge Komplexe mit Cyanid und Rhodanid zu erhalten waren erfolglos.

35) M. Aresta, M. Rossi u. A. Sacco, Inorg. Chim. Acta, 3, 227 (1969).

36) L. Sacconi u. S. Midollini, J. C. S. Dalton 1972 1213.



(M = Na bzw. K; X = Cl, Br, J, NCO, N₃)

Zur Bestätigung der tetraedrischen Konfiguration wurden Leitfähigkeits- und magnetische Messungen sowie Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt. In keinem der Fälle konnte elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden. Osmometrische Molekulargewichtsmessungen an den Halogenido- und Pseudohalogenido-Verbindungen stellen das Vorliegen einkerniger Komplexe sicher. Die effektiven magnetischen Momente sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Werte der Halogenverbindungen wurden nach Gouy bei Raumtemperatur ermittelt und decken sich weitgehend mit den von L. Sacconi und S. Midollini³⁶⁾ gemachten Angaben. Der Isocyanato- und der Azido-Komplex wurden nach der Methode von Faraday bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Das d⁸-elektronenkonfigurierte Kobalt(I)-Ion entspricht dem Nickel(II)-Ion in tetraedrischer Umgebung, so daß Spin-Bahnkopplung möglich ist. Im Ligandenfeld tetraedrischer Symmetrie sind gemäß zwei ungepaarten Elektronen pro Kobaltatom bei Raumtemperatur Werte zwischen 3.6 und 4.0 B. M. zu erwarten, die bei Erniedrigung der Temperatur merklich abfallen sollten. Bei Abweichung von der T_d-Symmetrie nähern sich die effektiven magnetischen Momente dem 'spin only'

Wert (2.83 B. M.) und die Änderung mit der Temperatur wird geringer³⁷⁾.

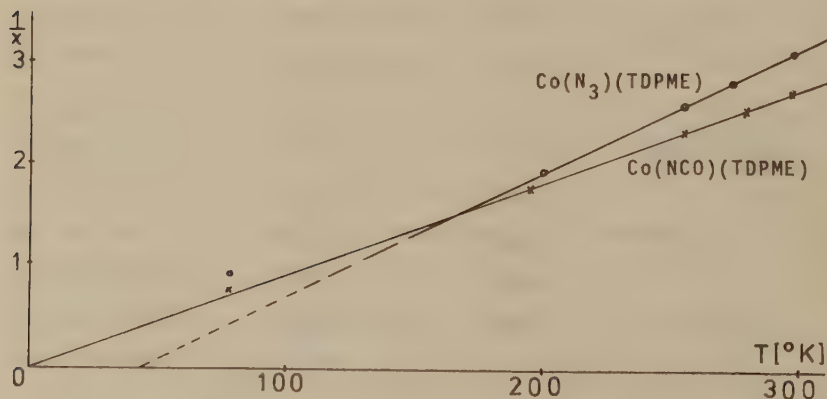
Tab. 4. Effektive magnetische Momente der Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$
(X = Cl, Br, J, NCO, N_3)

Verbindung	T °K	μ_{eff} B.M.	Methode
$\text{CoCl}(\text{TDPME})$	292	3.05	Gouy
$\text{CoBr}(\text{TDPME})$	292	3.06	Gouy
$\text{CoJ}(\text{TDPME})$	292	3.03	Gouy
$\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$	297.2	2.96	Faraday
"	277.2	2.95	"
"	255.2	2.95	"
"	195.2	2.95	"
"	78	2.85	"
$\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$	297	2.76	Faraday
"	273.2	2.76	"
"	256.4	2.76	"
"	200.7	2.77	"
"	78	2.63	"

37) B. N. Figgis u. J. Lewis, Progr. Inorg. Chem. Vol. 6,
207 (1964).

Die niedrigen magnetischen Momente des Isocyanato- und des Azido-Komplexes von 2.95 und 2.76 B.M. sind jedoch alleine durch eine Verzerrung der tetraedrischen Struktur nicht zu erklären. Bemerkenswert erscheint aber, daß eine merkliche Abweichung der Werte bei Temperaturerniedrigung erst bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eintritt. Die Hauptursache der niedrigen magnetischen Momente dürfte in dem dreifach koordinierenden Phosphinliganden zu suchen sein. Phosphinliganden bewirken eine Erniedrigung des Elektronendelokalisierungsparameters, wie dies an Nickel(II)-Komplexen nachgewiesen wurde³⁸⁾.

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ folgt bis zu niedrigen Temperaturen dem Curie-Gesetz. Selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Abweichung nur minimal (siehe Graphik). Im Gegensatz dazu gehorcht die Sus-



38) B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs u. G. A. Webb, J. chem. Soc. (A) 1966, 1411.

zeptibilität von $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ im Bereich von 195 - 300 °K einem Curie-Weiss-Gesetz mit $\theta = 42^\circ$.

II) IR- und FIR-Spektren von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$)

1) Halogenkomplexe

Für die paramagnetischen, tetraedrisch konfigurier-
ten Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) wird C_{3v} -Symmetrie
angenommen. Die IR-Absorptionen im Bereich von $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$
decken sich im wesentlichen mit denen des freien Liganden.
Die Metall-Halogen-Valenzschwingungen erscheinen im FIR-Spek-
trum und sind in Tabelle 5 aufgeführt. In den FIR-Spektren

Tab. 5. (CoX)-Valenz- und Deformationsschwingungen der Kom-
plexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) in cm^{-1} .

Zuordnung	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X} = \text{J}$
$\nu(\text{CoX})$	311 sst	278 st	257 m
$\delta(\text{X-Co-P})$	190 m-st	160 m	119 m

Abkürzungen wie in Tab. 1. Die Aufnahme der Spektren erfol-
te fest in Polyäthylen.

beobachtet man weiterhin noch jeweils eine Bande mittlerer
Intensität, die nicht im Ligandenspektrum enthalten sind
und einen massenabhängigen Gang zeigen. Sie werden versuchs-
weise (X-Co-P)-Deformationsschwingungen zugeordnet.

2) Co(NCO)(TDPME)

Der Isocyanato-kobalt(I)-Komplex zeigt im IR-Spektrum 3 charakteristische Absorptionen³⁹⁻⁴¹⁾ bei 2200, 1324 und 608 cm^{-1} (Tab. 6). Diese werden der asymmetrischen und

Tab. 6. Charakteristische IR-Absorptionen von Co(NCO)(TDPME) in cm^{-1} .

$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	$\delta(\text{NCO})$	$\nu(\text{CoN})$	$\delta(\text{CoNC})$	Phase
2200 st	1324	608 m-st 593 s Sch	360 m	321 s-m	KBr/Nujol *)
2205 st					CH_2Cl_2

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

symmetrischen Valenzschwingung [$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$] und der Deformationsschwingung [$\delta(\text{NCO})$] der Isocyanatgruppierung zugeordnet. In grober Näherung entspricht die Bande bei 2200 cm^{-1} einer (CN)-Valenzschwingung, während die Bande bei 1342 cm^{-1} den Charakter einer (CO)-Valenzschwingung aufweist. Das freie NCO^- -Ion zeigt entsprechende Banden bei 2165 bzw. 1255 cm^{-1} . Bei der Komplexbildung sind beide Banden nach höheren Wellen-

39) D. Forster u. D. M. L. Goodgame, J. chem. Soc. [London] 1964, 2790.

40) A. H. Norbury u. A. J. P. Sinha, Inorg. nuclear Chem. Letters 3, 355 (1967).

41) A. H. Norbury u. A. J. P. Sinha, J. chem. Soc. (A) 1968, 1598.

zahlen verschoben worden. Dies weist auf eine Koordination über das Stickstoffatom an das Kobalt(I) hin. Bei einer O-Koordination, sollte lediglich die sogenannte $\nu(\text{CN})$ nach höheren Wellenzahlen, die sogenannte $\nu(\text{CO})$ dagegen deutlich nach niederen Wellenzahlen verschoben sein. Aus der Aufspaltung der $\delta(\text{NCO})$ im Festzustand kann gefolgert werden, daß die Symmetrie zumindest in diesem Zustand erniedrigt ist. Die im Bereich bis 200 cm^{-1} noch zusätzlich auftretenden Banden der $\text{Co}(\text{NCO})$ -Gruppierung, nämlich $\nu(\text{CoN})$ und $\delta(\text{CoNC})$ sind nicht in dem Maße charakteristisch wie die oben erwähnten höherfrequenten Absorptionen. Dies hat seine Ursache darin, daß die niederfrequenten Banden allgemein im IR-Spektrum mit geringer Intensität auftreten, und daß in diesem Bereich vielfach auch die Deformationsschwingungen der Liganden fallen. Dadurch wird eine Zuordnung bisweilen sehr erschwert.

3) $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$

Das IR-Spektrum des Azido-kobalt(I)-Komplexes zeigt 5 charakteristische Absorptionen bei 2050, 1223, 600, 372 und 330 cm^{-1} (Tab. 7). Diese Banden können in erster Näherung als Gruppenfrequenzen der (CoN_3) -Gruppe aufgefaßt werden. Sie werden $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$, $\delta, \nu(\text{N}_3)$ und der (CoN) -Valenz- sowie der (CoNN) -Deformationsschwingung zugeordnet. Bemerkenswert erscheint, daß die (N_3) -Deformationsschwingung bei 600 cm^{-1} aufgespalten ist, d. h. es ist die für eine lineare Anordnung zu erwartende Entartung aufgehoben. Daraus folgt, daß im Komplex eine gewinkelte (CoN_3) -Gruppierung entsprechend

den Formen (a) und (b) vorliegt.



Tab. 7. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ in cm^{-1} .

$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	$\delta, \nu(\text{N}_3)$	$\nu(\text{CoN})$	$\delta(\text{CoNN})$	Phase
2047 st	1223 s	610 s	372 m	330 s ?	KBr/Nujol *)
		595 s			
2050 st					CH_2Cl_2

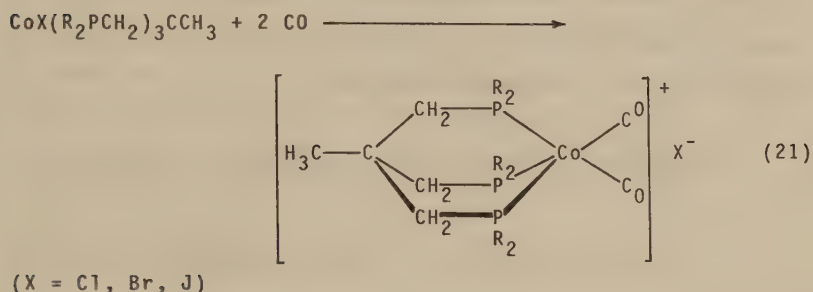
Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

III) Reaktionen von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) mit Kohlenmonoxid

1) Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

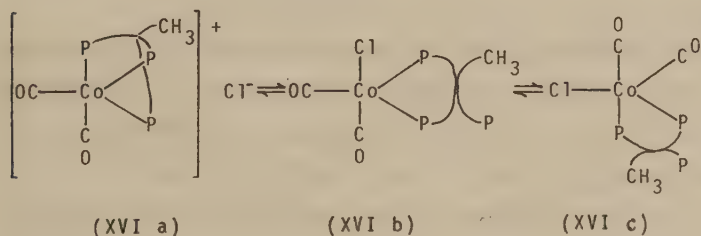
In Lösung nehmen die tetraedrisch konfigurierten Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) wieder Kohlenmonoxid auf. Man leitet zu diesem Zweck sauerstofffreies CO durch acetonsche Suspensionen der Komplexe und kann an dem fortschreitenden in Lösung gehen der Verbindungen den Reaktionsablauf verfolgen. Die Halogenkomplexe werden dabei in

die entsprechenden bicyclischen Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze überführt (Gl. 21).



Diese Reaktionen sind insofern interessant, als man diese Verbindungen nicht durch Erhitzen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit den jeweiligen Halogenwasserstoffsäuren unter gleichzeitiger Abdestillation von Kobaltcarbonylwasserstoff erhalten kann.

Der salzartige Charakter der Verbindungen ist durch Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt. Beim Übergang vom Jodid zum Chlorid wird jedoch ein zunehmender Anteil, von im Gleichgewicht befindlichen, kovalenten Isomeren (XVI a - c) angenommen. Diese Aussage stützt sich auf die abnehmende

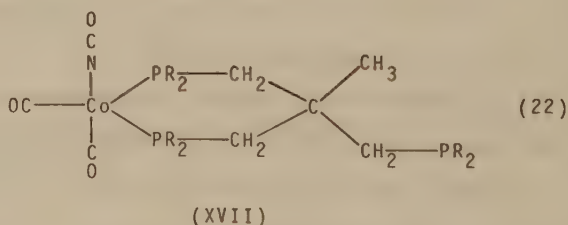
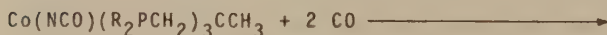


Äquivalentleitfähigkeit der Halogenide in obiger Reihenfolge,

sowie auf die Interpretation der IR-Spektren im folgenden Kapitel D III 3 a. Dafür spricht auch, daß das Dicarboxyl-kobalt(I)-chlorid beim Stehenlassen in acetonischer Lösung wieder CO abgibt und in den paramagnetischen tetraedrisch konfigurierten Chlorokomplex übergeht.

2) Darstellung von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$

Der Isocyanatokomplex $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ nimmt in Lösung ebenfalls 2 Mol CO/Formelgewicht auf, wobei das Isocyanat jedoch kovalent gebunden bleibt. Eine Phosphingruppe des dreizähligen Liganden ist in diesem Fall unkoordiniert.

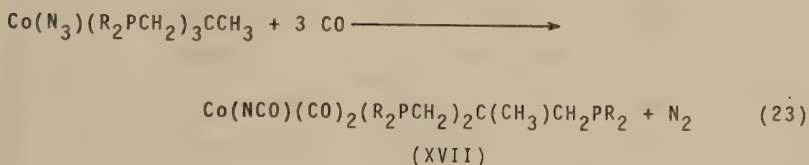


Der Komplex (XVII) zeigt nur geringe elektrische Leitfähigkeit. Er ist von grüner Farbe, während die oben beschriebenen Dicarboxyl-kobalt(I)-Salze alle eine gelbe bis gelborange Farbe aufweisen.

Die Reaktion nach Gl. (22) führt nur zu einem Gleichgewicht, das unter CO-Atmosphäre weit auf der Seite der Dicarboxyl-kobalt(I)-Verbindung (XVII) liegt.

Auch der Azidokomplex $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ reagiert unter den oben angegebenen Bedingungen mit Kohlenmonoxid. Jedoch

war es bislang nicht möglich eine einheitliche Verbindung zu isolieren. Nimmt man die Umsetzung von $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ mit CO jedoch im Autoklaven bei einem Druck von 300 atü und Raumtemperatur vor, so erhält man nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden eine Isocyanato-dicarbonyl-kobalt(I)-Verbindung, die sich mit obigem Komplex (XVII) als identisch erweist. Die Identität folgt aus der Obereinstimmung der IR-Spektren.



3) Diskussion der IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$

(X = Cl, Br, J) und $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$

Lage und Intensität der (CO)-Valenzschwingungsbanden der Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ (X = Cl, Br, J) sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die in CH_2Cl_2 gelösten Bromid- und Jodid-Komplexe zeigen in den IR-Spektren zwei lagekonstante $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des Dicarbonyl-kobalt(I)-Kations, wie sie für zwei cis-ständige CO-Gruppen auch zu erwarten sind.

Abweichend davon finden sich im IR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 8). Es wird angenommen, das in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem ionischen Derivat (XVI a) und den chlorokoordinierten Verbindungen (XVI b bzw. c) vorliegt.

Tab. 8. (CO)-Valenz- und (CoCO)-Deformationsschwingungen der Salze $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) in cm^{-1} .

Verbindung:		X = Cl		X = Br		X = J	
Zuordnung		KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$		2020 sst	2033 s-m	2023 st	2033 sst	2018 st	2032 m-st
			2028 st			2010 Sch	
		1959 st	1973 st	1958 st	1975 st	1967 Sch	1975 st
			1961 m Sch			1952 st	
$\delta(\text{CoCO})$		588 m	592 s	587 m	590 s-m	588 m-st	591 s-m
		558 st	558 m	557 st	557 m	560 st	558 m

Abkürzungen wie in Tab. 1.

Die gemäß Gleichung (22) bzw. (23) entstandene Iso-cyanato-dicarbonyl-kobalt(I)-Verbindung $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ zeigt die, für N-koordinierte NCO-Gruppen charakteristischen asymmetrischen und symmetrischen (NCO)-Valenzschwingungen bei 2210 und 1334 cm^{-1} , sowie eine (NCO)-Deformationsschwingung bei 616 cm^{-1} (Tab. 9). Die beiden nahezu intensitätsgleichen (CO)-Valenzabsorptionen bei 2023 und 1963 cm^{-1} sind charakteristisch für cis-ständige CO-Gruppen.

Tab. 9. Charakteristische IR-Absorptionen von

$\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ in cm^{-1} .

Zuordnung	KBr/Nujol *)	CH_2Cl_2
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2210 sst	2210 sst
$\nu(\text{CO})$	2023 st	2029 st
	1963 st	1971 st
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	1334 s-m	1334 s-m
$\delta(\text{NCO})$	616 m	617 s-m
$\delta(\text{CoCO})$	588 s-m	
	557 m-st	
	538 ss	
	530 s	

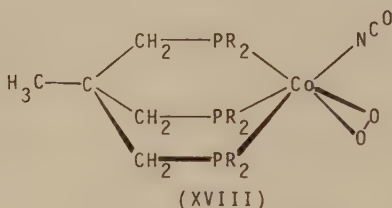
Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

IV) Reaktionen von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) mit molekularem Sauerstoff

1) Darstellung von $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$)

Die vierfach koordinierten tetraedrischen Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) reagieren mit trockenem molekularem Sauerstoff zu Kobalt(III)-Komplexen. Die Umsetzung erfolgt bei -50°C mit der feinkristallinen Festsubstanz und verläuft nicht vollständig. Es ist auch nicht möglich die Sauerstoffkomplexe unzersetzt in Lösung zu bringen. Sie zerfallen in

uneinheitliche phosphinoxidhaltige Produkte, die nicht näher untersucht wurden. Für die Komplexe $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) wird eine monomere oktaedrische Struktur (XVIII) angenommen.



2) Diskussion der IR-Spektren von $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$)

Die durch Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf festes $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) in mehr als 50 proz. Ausbeute entstehenden Sauerstoffkomplexe können im Gemisch aus $\text{CoX}(\text{TDPME})$ und $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) an Hand einiger charakteristischer IR-Absorptionen identifiziert werden. (Tab. 10 und 11). Neben den IR-Absorptionen des Ausgangsproduktes findet man in den Gemischen jeweils eine neue Bande mittlerer Intensität bei 895 cm^{-1} , die zweifelsfrei einer (O-O)-Valenzschwingung zugeordnet werden kann⁴²⁾. Außerdem tritt zusätzlich jeweils eine nach niederen Wellenzahlen verschobene asymmetrische (NCO)- bzw. (N_3)-Valenzschwingung auf. Die O_2 -Komplexe geben weiterhin Anlaß zu zwei neuen Absorptionen schwa-

42) M. M. Taqui Khan u. A. E. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Vol. I, Activation of Small Inorganic Molecules, S. 95, Academic Press New York und London, 1974.

cher bis mittlerer Intensität bei ca. 570 und 550 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise (CoO)-Valenzschwingungen zugeordnet⁴³⁾.

Tab. 10. Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ und $\text{Co}(\text{NCO})(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ in cm^{-1} .

Zuordnung	$\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$	Gemisch aus $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME}) + \text{Co}(\text{NCO})(\text{O}_2)(\text{TDPME})$	
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2200 st	2200 m-st	2160 st
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	1324 m	1334 s-m	1334 s-m
$\nu(\text{O}-\text{O})$	-	-	895 m
$\delta(\text{NCO})$	608 m-st	608 m	608 m
	593 s Sch		
$\nu(\text{CoO})$	-	-	567 s-m
$\nu(\text{CoO})$	-	-	550
$\nu(\text{CoN})$	360 m	365 s-m	365 s-m
$\delta(\text{CoNC})$	321 s-m	?	?

Abkürzungen wie in Tab. 1. Die Aufnahme der Spektren erfolgte fest in KBr.

43) J. R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, S. 101, Plenum Press, N. Y. 1971.

Tab. 11. Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe
 $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ und $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{O}_2)(\text{TDPME})$ in cm^{-1} .

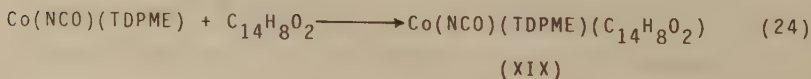
Zuordnung	$\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$	Gemisch aus	
		$\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME}) + \text{Co}(\text{N}_3)(\text{O}_2)(\text{TDPME})$	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	2047 st	2050 st	2035 sst
$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	1223 s	1225 s	1225 s
$\nu(\text{O}-\text{O})$	-	-	895 m
$\delta(\text{N}_3)$	610 s	597 s	620 s-m*)
$\delta(\text{N}_3)$	595 s		
$\nu(\text{CoO})$	-	-	570 s-m
$\nu(\text{CoO})$	-	-	550 s
$\nu(\text{CoN})$	372 m	370 m	405 m**)
$\delta(\text{CoNN}) ?$	330 s		

Abkürzungen wie in Tab. 1. Die Aufnahme der Spektren erfolgte fest in KBr.

*) mit δR , **) mit $\nu_3(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$.

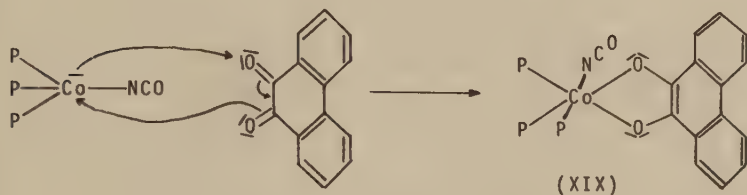
V) Oxydative Addition von Phenanthrenchinon-9.10 an
 $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$

Setzt man $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ mit Phenanthrenchinon-9.10 im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man ein schwarzgrünes Additionsprodukt:



($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = \text{Phenanthrenchinon-9.10}$)

Die Reaktion verläuft im Sinne einer oxydativen Addition. Kobalt(I) wird zu Kobalt(III) oxydiert, während das Phenanthrenchinon unter Ausbildung des aromatischen Phenanthrensystems zu Phenanthrendiolat reduziert wird. Den Mechanismus kann man sich wie folgt vorstellen:



Es wurde festgestellt, daß Parachinone, wie z. B. Parabenzoquinon oder Naphtochinon-1.4 unter gleichen Bedingungen keine Reaktionen mit $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ eingehen.

Entgegen der Erwartung zeigt der Komplex (XIX) in Aceton eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Sie liegt jedoch bei weitem unter der eines 1:1 Elektrolyten.

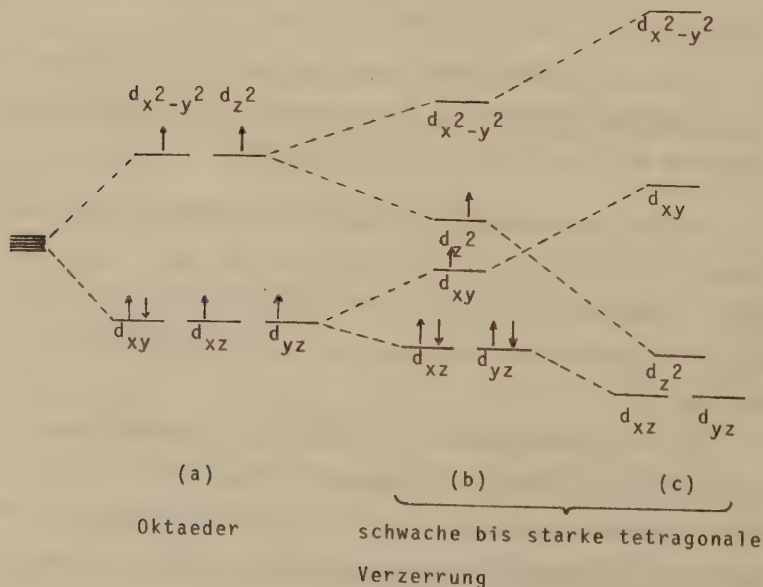
Oktaedrisch koordinierte Kobalt(III)-Komplexe sind im allgemeinen diamagnetisch. Lediglich bei Vorliegen eines äußerst schwachen Ligandenfeldes (z. B. F^- in $[\text{CoF}_6]^{3-}$) beobachtet man Paramagnetismus entsprechend 4 ungepaarten Elektronen (Beispiel a).

Die vorliegende Kobalt(III)-Verbindung $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME}) \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ zeigt, obwohl das Ligandenfeld von mittleren bis starken Liganden aufgebaut wird, überraschenderweise einen Paramagnetismus entsprechend 2 ungepaarten Elektronen (Tab. 12).

Tab. 12. Effektive magnetische Momente von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})-(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ im Bereich von 78 bis 300°K .

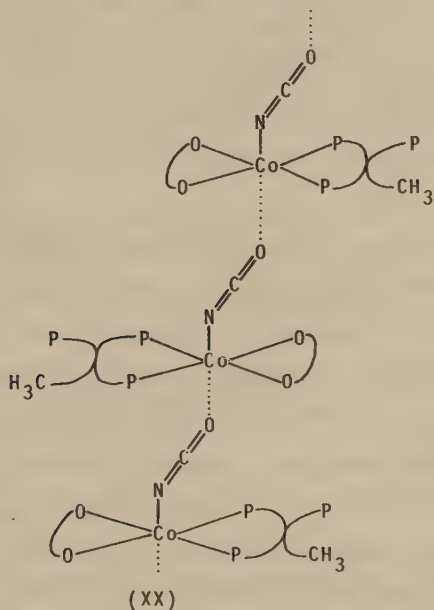
Verbindung	μ_{eff} [B.M.]	T $^\circ\text{K}$
$\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$	2.97	295.2
"	2.97	273.2
"	2.97	255.2
"	2.96	205.2
"	2.79	78.2

Die Messung erfolgte nach der Methode von Faraday.



Es ist daher anzunehmen, daß das oktaedrische Kobalt(III)-

koordinationspolyeder in $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ eine schwache bis mittlere tetragonale Verzerrung aufweist (b) und möglicherweise eine Fünffachkoordination, unter Freisetzung einer tertiären Phosphingruppe, gemäß Struktur (XX) vorliegt.



Aus der Tatsache, daß die asymmetrische (NCO) -Valenzschwingung oberhalb 2200 cm^{-1} auftritt (Tab. 13) kann gefolgert werden, daß das NCO^- -Ion sowohl im Festzustand als auch in Lösung (CH_2Cl_2) an das Kobalt koordiniert ist, und eine Fünffachkoordination nicht durch Auftreten von unkoordiniertem, ionischen NCO^- erreicht wird. Bei Vorliegen von freiem NCO^- sollte nämlich die $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ bei ca. 2165 cm^{-1} auftreten⁴⁴⁾.

44) loc. cit. 34) S. 87.

Tab. 13. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME}) \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ = Phenanthrenchinon-9.10) in cm^{-1} .

Phase:	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	$\delta(\text{NCO})$
KBr	2200 st	1323 m	617 m
CH_2Cl_2	2205 st	1327 m	618 s-m

Abkürzungen wie in Tabelle 1.

Das IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)$ zeigt neben den charakteristischen Banden der (NCO)-Gruppierung (Tab. 13) noch die des Phenanthrendiolat-Anions und des Phosphinliganden. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ - bzw. $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden des Phenanthrenchinons bei 1688 (st), 1655 (Sch) und 1594 (st) verschwinden bei der Komplexbildung. An ihre Stelle treten 2 neue Absorptionen bei 1488 (m) und 1257 (m) cm^{-1} , die im Phenanthrenchinon und Phosphinliganden nicht enthalten sind. Sie werden versuchsweise den Valenzschwingungen der neuformierten $(\text{C}=\text{O})$ - bzw. $(\text{C}=\text{C})$ -Bindungen zugeordnet.

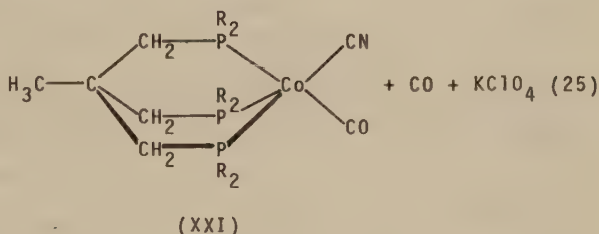
E) Ein bicyclischer Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplex

I) Darstellung

Nachdem es nicht gelingt einen tetraedrisch konfigurierten, paramagnetischen Komplex mit CN^- nach Gl. (20) darzustellen, wird $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$ (XIII) mit KCN in Aceton/Wasser unter Rückfluß erhitzt.



(XIII)



Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute den orange-farbenen Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXI). Der Ersatz von CO durch CN im bicyclischen Dicarbonyl-kobalt(I)-Kation führt zum isosteren Neutralkomplex. Er zeigt keine elektrische Leitfähigkeit und man ermittelt osmometrisch ein Molekulargewicht, das dem der monomeren Verbindung entspricht. Es ist dies die einzige Kobalt(I)-Verbindung mit dreizählig koordinierendem TDPME, einer CO-Gruppe und einem anionischen Liganden. Alle anderen bisher beschriebenen Komplexe enthielten entweder zwei CO-Gruppen oder waren CO-frei.

II) Diskussion der IR-Spektren von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$

Die charakteristischen IR-Absorptionen des Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplexes (XXI) sind in Tab. 14 mit ihren Zuordnungen zusammengestellt.

Tab. 14. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$ in cm^{-1}

Zuordnung	KBr/Nujol*)	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CN})$	2081 m	2090 m
$\nu(\text{CO})$	1912 sst 1868 m Sch	1932 sst
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	1094 m-st	1096 m
$\delta(\text{CoCO})$	572 m-st 559 m-st	569 m 554 s-m
$\delta(\text{CoCN})$	524 st	524 st
$\nu(\text{CoCN})$	410 m**)	414 s ? **)

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. **) mit $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$

Den Erwartungen entsprechend, zeigt das IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$ neben den Ligandenabsorptionen im wesentlichen die (CN)- und (CO)-Valenzschwingungsbanden bei 2090 und 1932 cm^{-1} . Im langwelligen Bereich sind die Deformationsschwingungen $\delta(\text{CoCO})$ und $\delta(\text{CoCN})$ (Tab. 14) zur Charakterisierung der Verbindung erwähnenswert.

F) Neue Hydrido-kobalt(I)-Komplexe

I) Bekannte Ergebnisse:

In den letzten Jahren wurde wiederholt über phosphin- und phosphitsubstituierte Hydrido-kobalt(I)-Komplexe⁴⁵⁻⁵⁸⁾ berichtet. Mit einzähnigen tertiären Organophosphinen bzw. Phosphiten kam man zu Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{CoH}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, deren wichtigste Vertreter in Tabelle 15 zusammengestellt sind.

Tab. 15. Hydrido-kobalt(I)-Komplexe der Formel $\text{CoH}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$

L	n	$\nu(\text{CoH}) [\text{cm}^{-1}]$	$\tau[\text{ppm}]$	$J_{\text{PH}} [\text{Hz}]^*)$	Lit.
-	0	1934	20.7		45,46
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1		20.7	51	47
$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	1	2050	21.6	49.4	48
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2		20.35	41	47
$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	2	1952	22.35	45	49,50
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	2		21.9	21	47
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	3		23	50	51
$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	3	1908	23.9	48	49,50
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$	3		23.5	50	51
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	3		22.3	41	52
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	4	1885	26.5	32	53
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	4		23.58	17	54
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	4	1964	25.8	20	55,56

Fortsetzung Tab. 15.

L	n	$\nu(\text{CoH}) [\text{cm}^{-1}]$	$\tau [\text{ppm}]$	$J_{\text{PH}} [\text{Hz}] *$	Lit.
$\text{P}(\text{m-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	4		23.40	16	54
$\text{P}(\text{p-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	4		23.44	17	54
$\text{P}(\text{p-OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	4		24.25	16	54
$\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	4	1910	29.3		57

*) Hydrid-Wasserstoff.

- 45) M. L. H. Green u. D. J. Jones, Advanc. Inorg. and Radiochem. 7, 129 (1965).
- 46) A. P. Ginsberg, Transition Metal Chem. 1, 111 (1965).
- 47) W. Hieber u. H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2933 (1965).
- 48) F. Piacenti, M. Bianchi u. E. Benedetti, Chim. Ind. (Milan) 49, 245 (1967).
- 49) G. F. Pregaglia, A. Andreetta u. R. Ugo, Chim. Ind. (Milan) 50, 1332 (1968).
- 50) G. F. Pregaglia, A. Andreetta u. G. F. Ferrari, J. Organometal. Chem. 30, 387 (1971).
- 51) S. Otsuka u. M. Rossi, J. chem. Soc. (A) 1969, 497.
- 52) R. A. Schunn, Inorg. Chem. 9, 2567 (1970).
- 53) H. F. Klein, Angew. Chem. internat. Edit. 9, 904 (1970).
- 54) J. J. Levison u. S. D. Robinson, J. chem. Soc. (A) 1970, 96.
- 55) W. Kruse u. R. H. Atalla, Chem. Commun. 921 (1968).
- 56) C. A. Tolman, J. Amer. chem. Soc. 92, 4217 (1970).
- 57) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, M. Hidai u. M. Araki, Inorg. Chem. 8, 168 (1969).

Mit ditertiären Organophosphinen sind zwei Hydrido-kobalt(I)-Komplexe der Formel $\text{CoH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ bekannt (Tab. 16).

Tab. 16. Hydrido-kobalt(I)-Komplexe der Formel $\text{CoH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$

R	$\nu(\text{CoH}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\tau \text{ [ppm]}$	$J_{\text{PH}} \text{ [Hz]}^*)$	Lit.
CH_3	1855	23.4	25	52
C_6H_5	1884			58

*) Hydrid-Wasserstoff

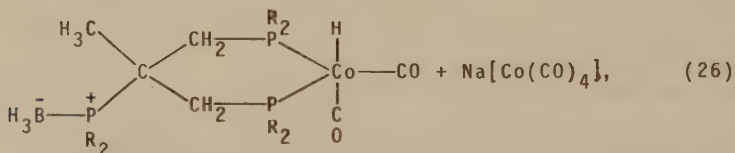
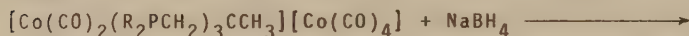
Es war nun von Interesse, den Versuch zu unternehmen, auch mit tritertiären Organophosphinen Hydrido-kobalt(I)-Komplexe darzustellen. Ausgehend von dem bicyclischen Dicarboxyl-kobalt(I)-Kation $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]^+$ gelangt man bei der Umsetzung mit NaBH_4 je nach den Reaktionsbedingungen zu zwei verschiedenen Hydrido-kobalt(I)-Komplexen.

58) A. Sacco u. R. Ugo, J. chem. Soc. [London] 1964, 3274.

11) Ein monocyclischer Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)-Komplex

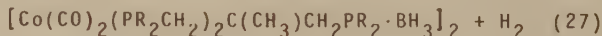
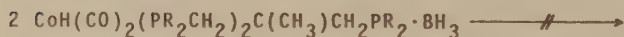
1) Darstellung:

Läßt man im Einschlußrohr NaBH_4 in Suspension auf eine Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF bei 60°C während 3 Stunden einwirken, so erhält man gemäß:



(XXII)

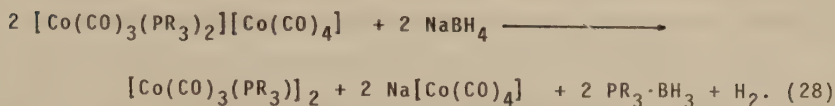
einen monocyclischen Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXII), dessen dritte Phosphingruppe an BH_3 koordiniert ist. Mit der Geissler-Pumpe ist kein freigesetztes Gas nachweisbar; bei der Reaktion wurde also kein CO eliminiert. Interessant ist, daß auch bei längerem Erhitzen der Verbindung (XXII) in Benzol kein Austritt von H_2 unter Dimerisierung zu beidseitig bisphosphinsubstituiertem Kobaltcarbonyl nach Gleichung (27) stattfindet.



Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde von J. A. McCleverty, A. Davison und G. Wilkinson⁵⁹⁾ festgestellt, als sie

59) J. A. McCleverty, A. Davison u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1965, 3890.

$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaBH_4 im Sinne folgender Bruttogleichung umsetzen:



($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Diese Autoren vermuten, daß die Reaktion (28) über einen Hydridokomplex $\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ als Zwischenprodukt verläuft.

2) Diskussion der IR- und ^1H -NMR-Spektren von $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{PR}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$

Die charakteristischen IR-Absorptionen des Hydridodicarbonyl-kobalt(I)-Komplexes (XXII) sind in Tabelle 17 mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Intensitätsverhältnisse sowie Frequenzabstand der beiden (CO) -Valenzschwingungen bei 1981 und 1919 cm^{-1} zeigen, daß die beiden endständigen CO -Gruppen cis-Positionen zueinander einnehmen. Das Vorliegen eines BH_3 -Adduktes folgt aus der Lage der (BH) -Valenz- und der (BH_3) -Deformationsschwingungen bei ca. 2400 - 2300 cm^{-1} bzw. 1055 cm^{-1} sowie der $\nu_1(\overset{+}{\text{P}}-\text{C}_6\text{H}_5)$ -Schwingung bei 1105 cm^{-1} . Eine (CoH) -Valenzschwingung kann nicht eindeutig zugeordnet werden, sie liegt möglicherweise unter der sehr intensiven $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1915 cm^{-1} . Das Ausbleiben dieser zu erwartenden Absorption wird bei Anwesenheit phenylsubstituierter Phosphine öfters festgestellt (s. Tab. 15). Die $\nu(\text{CoH})$ -Banden treten, wie im folgenden noch gezeigt wird, allgemein mit schwacher Intensität auf.

Die Identifizierung als Hydridokomplex erfolgt durch ein 1 : 2 : 1-Triplett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\tau = 20,50$ ppm

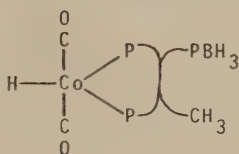
($J_{\text{PH}} = 6 \text{ Hz}$). Das gleichförmige Triplett mit geringer Kopplungskonstante weist auf zwei, zum Hydridwasserstoff cis-Positionen einnehmende, chemisch äquivalente Phosphingruppen hin.

Tab. 17. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{CoH}(\text{CO})_2^-$
 $(\text{PR}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2\cdot\text{BH}_3$ in cm^{-1} .

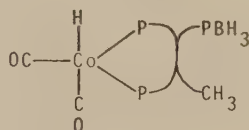
Zuordnung	KBr/Nujol *)	CH_2Cl_2
$\nu(\text{BH})$	2390 m (E) 2350 s Sch (A_1) 2280 s ?	} verdeckt } durch } CH_2Cl_2 -Banden
$\nu(\text{CO})$	1979 st 1915 sst	
$\delta(\text{BH}_3)$	1140 Sch]	
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ (an BH_3 koord.)	1105 m]	
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	1095 m-st	
$\delta(\text{BH}_3)$	1055 s-m	
$\delta(\text{CoH}) + \nu(\text{CC}_4) + \delta(\text{BH}_3)$	842 m, b	
$\nu(\text{PB})$	653 m	
$\delta(\text{CoCO})$	584 m	
	555 m Sch]	
	545 st]	
$\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	515 st	
$\nu(\text{CoC}) ?$	505 m	

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

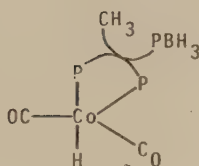
Die fünffache Koordination kennt zwei mögliche idealisierte Koordinationspolyeder: die trigonale Bipyramide, sowie die quadratische Pyramide. Berücksichtigt man, daß die Phosphin-
gruppen aus sterischen Gründen nur cis-Positionen zueinander
einnehmen können, so sind folgende Strukturen a - h mit den an-
gegebenen lokalen Symmetrien der Koordinationspolyeder möglich:



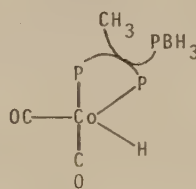
a (C_{2v})



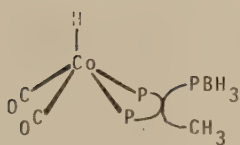
b (C_s)



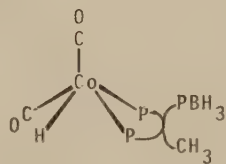
c (C_s)



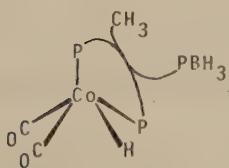
d (C_1)



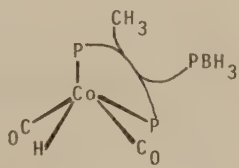
e (C_s)



f (C_1)



g (C_1)



h (C_s)

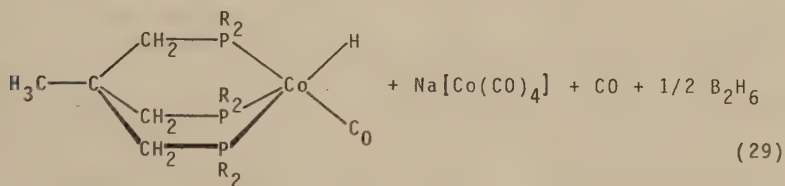
Aus den IR- bzw. ^1H -NMR-Spektren folgt, daß die CO-Gruppen cis-ständig sind, chemisch äquivalente Phosphingruppen existieren, und der Hydridwasserstoff sich in cis-Position zu den beiden Phosphingruppen befindet. Mit diesen Ergebnissen können nur die Strukturen b und e in Einklang gebracht werden. Bislang wurden sämtliche Hydrido-kobalt(I)-Komplexe mit verzerrter trigonal bipyramidaler Struktur angenommen⁶⁰⁾. Es ist daher zu vermuten, daß auch der Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXII) eine, aus sterischen Gründen verzerrte, Struktur einnimmt. Die Strukturen b und e sind durch geringe Winkeländerungen leicht ineinander überführbar. In Struktur b müsste der Chelatligand mit dem Kobaltatom ein Sechsringsystem ausbilden, das angenähert einen Winkel von 120° für die Gruppierung P-Co-P enthält. Da dies unwahrscheinlich erscheint, wird der sterisch günstigeren Struktur e der Vorzug gegeben.

60) E. L. Muetterties, Transition Metal Hydrides, Band 1, Marcel Dekker, Inc. New York 1971.

III) Ein bicyclischer Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplex

1) Darstellung:

Nimmt man die Umsetzung zwischen $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und NaBH_4 nicht im Einschlußrohr vor, sondern erhitzt das Reaktionsgemisch in THF unter Rückfluß, so erhält man neben $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{PR}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2\cdot\text{BH}_3$ (XXII) ein gelbes Produkt, welches sich durch seine relative Schwerlöslichkeit in Aceton leicht abtrennen läßt. Dieses in Aceton schwerlösliche Nebenprodukt wird zum Hauptprodukt, wenn man die Reaktion in der Kälte über mehrere Tage hinweg durchführt und die gemäß Gl. (29) entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte durch wiederholtes Evakuieren entfernt.



(29)

(XXIII)

Die Reinigung des bicyclischen Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplexes (XXIII) erfolgt chromatographisch in benzolischer Lösung über eine Säule mit neutraler Al_2O_3 -Füllung.

In analoger Reaktion erhält man mit NaBD_4 die entsprechende Deuteridoverbindung, $\text{CoD}(\text{CO})(\text{TDPME})$.

Die unterschiedlichen Reaktionsweisen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaBH_4 bei verschiedenen Drucken und Temperaturen legen die Vermutung nahe, daß in jedem Fall als Primärschritt der Hydridwasserstoff eine Phosphingruppe substituiert. Die freie Phosphingruppe kann nun mit BH_3 ein Addukt bilden, oder falls dieses im Vakuum entfernt wird, in einem Sekundärschritt eine CO-Gruppe verdrängen. Die Annahme dieses Reaktionsweges stützt sich zusätzlich darauf, daß in keinem Fall eine Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)-Verbindung mit einer freien Phosphingruppe isoliert werden konnte.

2) IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von
 $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ bzw. $\text{CoD}(\text{CO})(\text{TDPME})$

Das IR-Spektrum der bicyclischen Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Verbindung (XXIII) zeigt eine starke Absorption bei 1864 cm^{-1} , sowie eine weitaus schwächere Bande bei 1936 cm^{-1} (Tab. 18). Beim analogen Deuteridokomplex findet man ebenfalls die starke Absorption bei 1866 cm^{-1} , während die zweite schwache Bande bei 1936 cm^{-1} nur noch andeutungsweise erscheint. Daher kann die Absorption bei 1864 cm^{-1} eindeutig als (CO)-Valenzschwingung interpretiert werden, während es sich bei der Bande um 1936 cm^{-1} um eine $\nu(\text{CoH})$ -Bande handelt. Die (CoD)-Valenzschwingung kann nicht eindeutig zugeordnet werden, möglicherweise entspricht sie einer, im IR-Spektrum von $\text{CoD}(\text{CO})(\text{TDPME})$, neu auftretenden schwachen Bande bei 1420 cm^{-1} . Die Zuordnung wird dadurch erschwert, daß in diesem Gebiet mehrere, zum Teil starke Absorptionen der Phenyl- und CH_2 -Gruppen erscheinen.

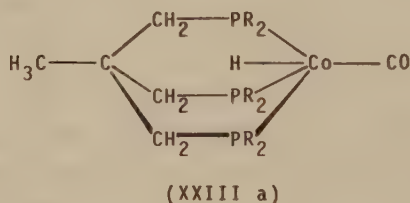
Tab. 18. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ und $\text{CoD}(\text{CO})(\text{TDPME})$

Verbindung:	$\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$	$\text{CoD}(\text{CO})(\text{TDPME})$
Zuordnung	KBr/Nujol *)	KBr/Nujol *)
$\nu(\text{CoH})$	1936 s-m	-
$\nu(\text{CO})$	1864 st	1866 st
$\nu(\text{CoD})$	-	1420 s ?
$\delta(\text{CoH}) ?$	852 s	-
$\nu(\text{CC}_4)$	835 m	826 s-m
	813 s	810 s
$\delta(\text{R})^{**})$	619 s	620 ss
$\delta(\text{CoCO})$	609 m	610 s-m
	562 m	586 Sch
		567 m
$\delta(\text{CoD})$		544 m-st

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. **) $\delta(\text{R})$ = Ringdeformationsschwingung.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei $\tau = 20.23 \text{ ppm}$ eine Resonanz, die durch das Quadrupolmoment des Kobalts verbreitert erscheint. Ein zu erwartendes Quartett, das durch Kopplung der drei ^{31}P -Kerne (Spin $1/2$) mit dem Hydridwasserstoff hervorgerufen werden sollte, wird nicht aufgelöst.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen in ^6d -benzolischer Lösung, erscheint ebenfalls nur eine einzige verbreiterte Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von ca. 100 ppm verglichen mit $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ als inneren Standard. Umgerechnet auf H_3PO_4 als Standard ergibt sich eine chemische Verschiebung von ca. $\delta = 38$ ppm. Eine einzige Resonanz deutet auf drei Phosphingruppen mit chemisch gleicher Umgebung hin. Eine denkbare Struktur wäre (XXIII a).



Andererseits wirkt an Übergangsmetalle gebundener Hydridwasserstoff durch seinen Transeffekt lockernd auf gegenüberliegende Liganden⁶¹⁾, was sich in einem deutlich längeren Bindungsabstand Metall-Ligand ausdrückt. Hier wird zumindest in Lösung ein Wechsel von zwei- und dreifach koordinierendem Phosphinliganden angenommen, wobei tetraedrische bzw. quadratisch planare Strukturen eingenommen werden können. Eine tetraedrische Anordnung bedingt Paramagnetismus, der sich in einer Verbreiterung der Resonanzen im NMR-Spektrum bemerkbar machen sollte, wie dies auch hier beobachtet wird. Vollzieht sich der Wechsel zwischen vier- und fünffach koordiniertem Metall

61) loc. cit. 60) S. 41.

hinreichend schnell, so fallen die für verschiedene Strukturen zu erwartenden Resonanzen in einer einzigen zusammen.

3) Reaktionsweisen von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$

a) Verhalten gegenüber Natriumamalgam

Beim Versuch $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ mit Na/Hg in ein Natriumsalz mit dem Anion $[\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})]^-$ zu überführen, erhält man lediglich den Hydridokomplex in quantitativer Ausbeute zurück. Dies steht im Einklang damit, daß die Azidität des Hydridwasserstoffs beim Ersatz von CO durch Phosphingruppen in Kobaltcarbonylwasserstoffen stark abnimmt.

b) Umsetzung mit CH_3J

Zur weiteren Charakterisierung von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ erfolgt eine Umsetzung in Benzol mit CH_3J gemäß:

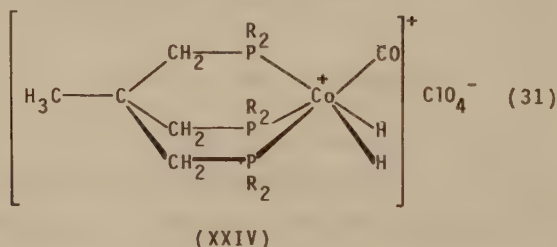


Man isoliert in praktisch quantitativer Ausbeute einen paramagnetischen, tetraedrisch konfigurierten, CO-freien Jodo-kobalt(I)-Komplex, der sich mit der in Teil C beschriebenen Verbindung als identisch erweist. Die Übereinstimmung folgt aus dem Vergleich der IR-Spektren sowie einer Jodanalyse. Eine quantitative Bestimmung des freigesetzten Kohlenmonoxids im Einschlußrohr ist nicht möglich, da $\text{CoJ}(\text{TDPME})$ dann CO aufnimmt und nach

Gleichung (21) teilweise in das Dicarbonyl-kobalt(I)-Jodid $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{J}$ übergeht.

c) Reaktion mit HClO_4

Eine weitere Reaktionsweise von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ ergibt sich aus der oxydativen Addition von HClO_4 . Dazu versetzt man eine äthanolische Suspension des Hydridokomplexes mit wenig wässriger HClO_4 . Man erhält eine gelbe Lösung, aus der mit Wasser die weißliche Verbindung (XXIV) ausfällt.



Der entstandene Dihydrido-carbonyl-kobalt(III)-Komplex (XXIV) erweist sich speziell in Lösung als extrem instabil und zerfällt binnen kurzer Zeit in eine Reihe nicht identifizierbarer Folgeprodukte.

Versuche die analoge Deuteridoverbindung mit DClO_4 darzustellen, schlugen wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung bisher fehl. Eine eindeutige Zuordnung bei den IR-Absorptionen zu den $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CoH})$ -Schwingungen ist somit nicht möglich (Tab. 19).

Tab. 19. Charakteristische IR-Absorptionen von



Zuordnung	KBr/Nujol*)	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$	2027 st	2036 st
+	1968 m, b	1974 m
$\nu(\text{CoH})$		1950 s Sch
$\nu(\text{ClO})$	1098 sst, b (F_2)	
$\delta(\text{ClO}_2)$	623 st (F_2)	
$\delta(\text{CoCO})$	588 s	
	546 m-st	

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

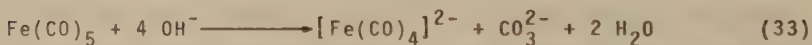
Eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit von $[\text{Co}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$ in Lösung. Führt man die Reaktion von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ mit HClO_4 jedoch im NMR-Röhrchen in $\text{d}^8\text{-THF}$ aus, so erhält man bei sofortiger Messung ein NMR-Signal des Hydridwasserstoffs, das gegenüber dem der Ausgangsverbindung qualitativ verstärkt erscheint. Eine auftretende Verschiebung von $\tau = 20.23$ nach ca. $\tau = 19.5$ ppm ist in Anwesenheit wässriger Säure wenig charakteristisch, da eine starke Lösungsmittelabhängigkeit vorausgesetzt werden kann.

G) Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit wässrigem Alkalimetallhydroxid

I) Basenreaktionen neutraler Metallcarbonyle

Die klassische Basenreaktion mit Metallcarbonylen kennt zwei unterschiedliche Reaktionsabläufe. Zum einen erfolgt mit wässrigem Alkalimetallhydroxid Reduktion zu Carbonylmetallaten unter gleichzeitiger Oxydation von CO zu CO_3^{2-} ; zum anderen kennt man Valenzdisproportionierungsreaktionen mit Donatoren der V. Hauptgruppe, wie dies an N- und P-Basen in Kapitel A gezeigt wurde.

Die Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit wässrigem Alkalimetallhydroxid ist seit langem untersucht^{62,63}. Je nach der Menge zugesetzter Base kommt man zu den Anionen $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (Gl. 32 und 33).



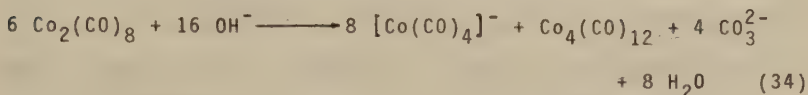
Dieser Ausflug in die Eisenchemie soll Analogien in den Reaktionsweisen von Eisen(0)-, zu den hier behandelten isoelektronischen Kobalt(I)-Komplexen aufzeigen.

62) W. Hieber u. F. Leutert, Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 (1932).

63) P. Krummholz u. H. M. A. Stettiner, J. Amer. chem. Soc. 71, 3035 (1949).

Die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Alkalimetallhydroxid ist sehr komplex. Man unterscheidet im wesentlichen zwei Reaktionsabläufe:

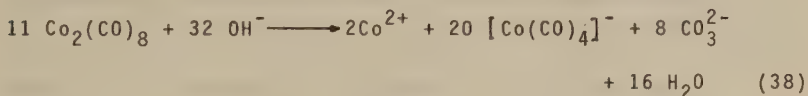
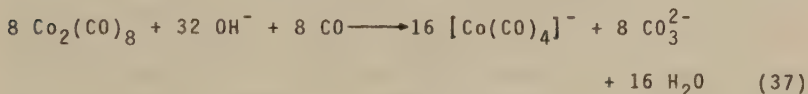
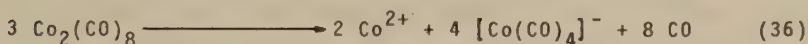
1) Reaktion mit wässrigen starken Basen²⁾:



Nebenreaktion:



2) Reaktion in alkoholischer Alkalihydroxidlösung¹⁾:

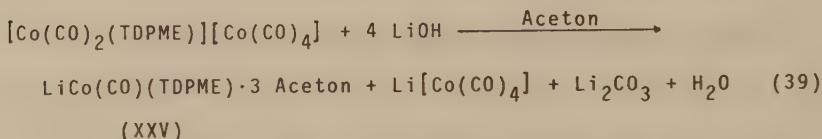


II) Basenreaktionen ionischer Metallcarbonylderivate

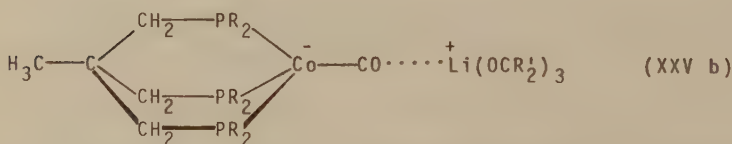
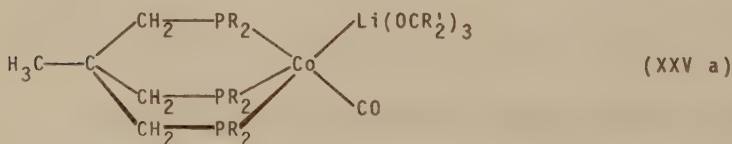
1) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit LiOH

Eine acetonesche Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ wird mit einer wässrigen Lösung von Lithiumhydroxid versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Aus der orangefarbenen Lösung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren

ren wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Anschließend läßt sich mit Aceton aus dem Niederschlag ein brauner, etwa 10 % ausmachender Anteil herauslösen. Es bleibt das gelbe $\text{LiCo(CO)(TDPME) \cdot 3 Aceton}$ zurück.



In der abfiltrierten wässrigen Reaktionslösung ist CO_3^{2-} nachweisbar. Die Lithiumverbindung (XXV) kristallisiert mit drei Mol Aceton pro Formelgewicht. Es wird angenommen, daß Aceton am Lithium koordiniert ist (s. Tab. 20). Der Komplex löst sich leicht in THF, in Benzol und Toluol nur wenig und ist in Aceton relativ schwerlöslich. In keinem der Lösungsmittel zeigt er elektrische Leitfähigkeit. Daher kann zwischen Kobalt und Lithium eine annähernd kovalente Bindung entsprechend (XXV a) postuliert werden. Auch ist eine Ionenpaarbindung mit starker Assoziation gemäß (XXV b) zu diskutieren.

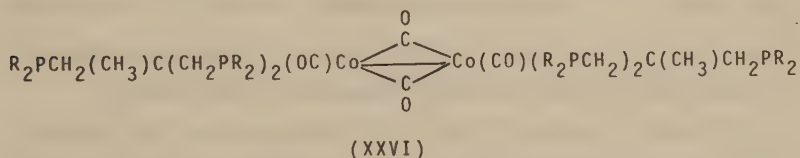


(R = C_6H_5 , R' = CH_3)

Mit Wasser geht $\text{LiCo(CO)(TDPME)} \cdot 3 \text{ Aceton}$ allmählich in die Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Verbindung (XXIII) über:

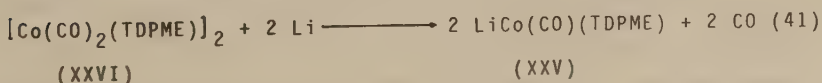


Als Nebenprodukt der Basenreaktion nach Gl. (39) erhält man in etwa 10 proz. Ausbeute ein beidseitig bisphosphinsubstituiertes Kobaltcarbonyl (XXVI), in dem TDPME jeweils nur zweifach koordinierend wirkt. (braunes Nebenprodukt)



An der blauen Farbe der Reaktionslösung aus Aceton/Wasser ist zu ersehen, daß gleichzeitig Oxydation eines Teiles der Ausgangsverbindung zu -Co^{2+} eingetreten ist. Das Nebenprodukt (XXVI) erweist sich nach analytischer und IR-spektroskopischer Untersuchung als eine Verbindung, die von H. Behrens und W. Aquila²²⁾ bereits auf anderem Wege hergestellt worden ist.

Das phosphinsubstituierte Kobaltcarbonyl (XXVI) wird beim Erhitzen in THF durch metallisches Lithium zum Lithiumkomplex (XXV) gespalten. Dieser wurde bereits durch die Basenreaktion gemäß Gl. (39) erhalten. Die nach Gl. (41) erhaltene Lithium-



verbindung fällt auf Zugabe von Petroläther aus und kann durch mehrmaliges Waschen mit Aceton gereinigt werden. Nach diesem

Waschprozeß besitzt sie wieder die Zusammensetzung $\text{LiCo(CO)}\cdot(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$.

2) Reaktion von $[\text{Co(CO)}_2(\text{TDPME})][\text{Co(CO)}_4]$ mit NaOH

Die Basenreaktion von $[\text{Co(CO)}_2(\text{TDPME})][\text{Co(CO)}_4]$ mit Natriumhydroxid in Aceton/Wasser führt nicht zu einer der Lithiumverbindung $\text{LiCo(CO)}(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$ analogen Natriumverbindung. Man isoliert stattdessen die bereits in Kapitel F beschriebene bicyclische Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Verbindung $\text{CoH(CO)}(\text{TDPME})$ in quantitativer Ausbeute. Es ist anzunehmen, daß intermediär analog Gl. (39) eine Natriumverbindung $\text{NaCo(CO)}(\text{TDPME})$ entsteht, die jedoch in Gegenwart von Wasser leicht gemäß Gl. (42) hydrolysiert.



3) Diskussion der IR-Spektren von $\text{LiCo(CO)}(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$, $[\text{Co(CO)}_2(\text{TDPME})]_2$ und $\text{CoH(CO)}(\text{TDPME})$

a) $\text{LiCo(CO)}(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$

Im IR-Spektrum zeigen die Komplexe $\text{LiCo(CO)}(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$ (XXV) (dargestellt nach Gl. 39 bzw. 41) eine sehr starke (CO)-Valenzschwingung bei ca. 1850 cm^{-1} . Die relativ schwachen Banden um 1665 und 1640 cm^{-1} werden den $(>\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingungen des am Lithium koordinierten Acetons zugesprochen (Tab. 20).

Tab. 20. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{LiCo(CO)(TDPME)} \cdot 3 \text{ Aceton}$ in cm^{-1} .

Zuordnung	(a) KBr/Nujol *)	(a) THF	(b) KBr
$\nu(\text{CO})$	1848 sst	1870 st **)	1850 st
	1805 s Sch		1808 Sch
$\nu(\text{C=O})$ v. Aceton	1667 s-m	1728 s-m ***)	1663 s-m
	1639 s-m		1640 s-m
$\nu(\text{CoC})$?	500 s-m		

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. **) In THF liegt vermutlich $(\text{THF})_3\text{Li} \cdots (\text{OC})\text{Co}(\text{TDPME})$ vor. ***) Nichtkoordiniertes, durch THF substituiertes Aceton.

(a) dargestellt nach Gl. (39); (b) dargestellt nach Gl. (41).

Die langwellige Verschiebung dieser $\nu(\text{C=O})$ -Banden (freies Aceton absorbiert bei 1728 cm^{-1}) entspricht den Erwartungen. Im Lösungsspektrum findet sich die $\nu(\text{CO})$ der endständigen Carbonylgruppe nach höheren Wellenzahlen verschoben bei 1870 cm^{-1} , und man erkennt die $\nu(\text{C=O})$ von unkoordiniertem Aceton bei 1728 cm^{-1} . Daraus kann gefolgert werden, daß an die Stelle des koordinierten Acetons THF getreten ist.

b) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$

Das bei der Basenreaktion nach Gl. (39) als Nebenprodukt auftretende phosphinsubstituierte Kobaltcarbonyl $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ (XXVI) zeigt im Bereich endständiger (CO)-Valenzschwingungen eine starke IR-Absorption bei 1918 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1950 cm^{-1} (Tab. 21). Im Bereich der Brücken- (>C=O)-Valenzschwingungen erscheint ebenfalls nur eine $\nu(\text{>C=O})$ -Bande bei 1735 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1760 cm^{-1} .

Tab. 21. Charakteristische IR-Absorptionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ in cm^{-1} .

Zuordnung	KBr	Benzol *)	THF *)	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$				2032 m
	1950 Sch	1962 m Sch	1962 m Sch	1980 m-st
	1918 sst	1920 sst	1920 st	1924 sst
$\nu(\text{>C=O})$	1760 Sch	1761 m	1762 m	1730 s Sch
	1735 st	1738 st	1738 st	1735 s-m

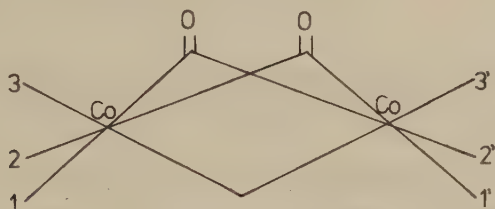
Abkürzungen wie in Tab. 1. *) Lösungsmittel wurde kompensiert.

Das zweifach CO-verbrückte, diamagnetische²²⁾ $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ besitzt die allgemeine Struktur (XXVII)^{64,65)} ent-

64) J. P. Crow u. W. R. Cullen, Inorg. Chem. 10, 2165 (1971).

65) D. J. Thornhill u. A. R. Manning, J. C. S. Dalton 1973,

sprechend zweier, über eine gemeinsame Fläche verknüpfter, Oktaeder.



(XXVII)

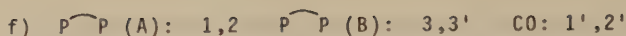
Insgesamt sind für $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ in dem der dreizählige Ligand nur zweifach koordinierend wirkt, 9 Isomere, die jeweils zwei Valenzabsorptionen im Bereich endständiger CO-Gruppen und Brücken-CO-Gruppen zeigen sollten, zu erwarten.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die beiden P-Liganden im folgenden mit A und B bezeichnet.

Wirken die beiden P-Liganden jeweils monometallisch zweifach koordinierend, so ergeben sich aus der Struktur (XXVII) folgende Isomere:

- | | | | |
|----|---|---|-----------|
| a) | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (A): 1,2 | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (B): 1',2' | CO: 3, 3' |
| b) | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (A): 1,3 | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (B): 1',2' | CO: 2, 3' |
| c) | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (A): 2,3 | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (B): 1',2' | CO: 1, 3' |
| d) | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (A): 1,3 | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (B): 1',3' | CO: 2, 2' |
| e) | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (A): 1,3 | $\text{P} \text{---} \text{P}$ (B): 2',3' | CO: 2, 1' |

Wirkt ein P-Ligand bimetallisch zweifachkoordinierend und der andere P-Ligand weiterhin monometallisch zweifach koordinierend, so sind zwei weitere Isomere möglich:



Schließlich können beide Liganden bimetallisch zweifach koordinierend wirken:



Wirkungsweisen, in denen ein Ligand monometallisch dreifach koordinierend und der andere monometallisch einfach koordinierend wirkt, die zu weiteren Isomeren führen können, wurden außer Acht gelassen, da diese Reaktionsweise der dreizähligen P-Liganden unwahrscheinlich erscheint.

Auf Grund der erhaltenen IR-Daten ist eine sichere Entscheidung über die Struktur der vorliegenden Verbindung (XXVI) nicht möglich. In benzolischer als auch in THF-Lösung liegt die Verbindung mit der gleichen Struktur wie als Festkörper vor (Tab. 21), dagegen scheinen in CH_2Cl_2 die CO-Brücken aufzuspalten; die Intensität der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden geht stark zurück, und man erhält wahrscheinlich ein Isomerengemisch.

c) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$

Die IR-Spektren der nach den Gleichungen (40) und (42) erhaltenen Verbindungen $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ decken sich im wesentlichen mit dem IR-Spektrum von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$, das gemäß Gl. (29) dargestellt wurde. Die Identifizierung erfolgt an Hand der $\nu(\text{CoH})$ -Banden bei 1934 bzw. 1933 cm^{-1} und der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1865 bzw. 1864 cm^{-1} .

H) Über Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexe und Hydrido-kobalt(I)-Komplexe mit TDPME als Liganden

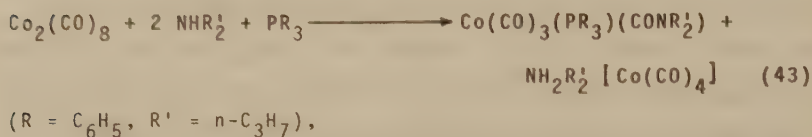
I) Bekannte Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexe

In letzter Zeit wurde von mehreren Arbeitskreisen über Darstellung und Eigenschaften von Metall-carbamoyl-Komplexen mit den Liganden (CONH_2) , (CONHR) und (CONR_2) berichtet. Solche Verbindungen bilden sich ohne Freisetzung von CO durch Reaktion von kationischen Carbonylkomplexen oder von Halogenometallcarbonylen mit flüssigem Ammoniak bzw. primären und sekundären Aminen⁶⁶⁻⁷⁴).

Reines Kobaltcarbonyl eignet sich nicht zur Darstellung von Carbamoyl-carbonyl-kobalt(I)-Komplexen mit flüssigem NH_3 ,

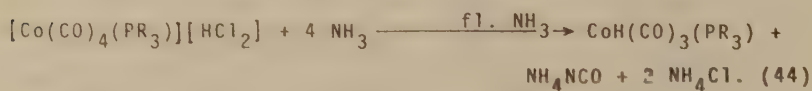
-
- 66) R. J. Angelici u. D. L. Denton, Inorg. chim. Acta 2, 3 (1968).
- 67) R. J. Angelici u. A. E. Kruse, J. Organometal. Chem. 22, 391 (1970).
- 68) H. W. Sternberg, J. Wender, R. A. Friedel u. W. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3148 (1953).
- 69) H. W. Sternberg u. J. Wender, J. chem. Soc. [London] Spec. Publ. No 13, 35 (1959).
- 70) J. Pelágyi u. L. Marko, J. Organometal. Chem. 17, 453 (1969).
- 71) H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild u. R. J. Lampe, J. Organometal. Chem. 34, 367 (1972).
- 72) H. Behrens, E. Lindner u. P. Pässler, Z. anorg. allg. Chem. 365 137 (1969).
- 73) J. Ellermann, H. Behrens u. H. Krohberger, J. Organometal. Chem. 46, 119 (1972).
- 74) H. Krohberger, H. Behrens u. J. Ellermann, J. Organometal. Chem. 46, 139 (1972).

da die Reaktionspartner nach Gl. (1) schon bei tiefen Temperaturen eine Basenreaktion miteinander eingehen. Bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ konnte die Bildung von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-CON}(\text{CH}_3)_2$ festgestellt werden^{68,69}. Es gelang jedoch nicht den Carbamoylkomplex zu isolieren. Dagegen konnte mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Di-n-propylamin in Hexan bei Anwesenheit von PR_3 gemäß:

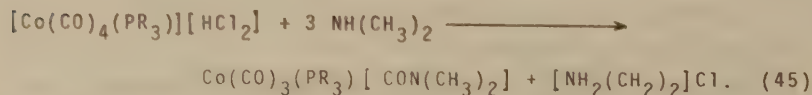


ein Carbamoyl-tricarbonyl-kobalt(I)-Komplex erhalten werden⁷⁰).

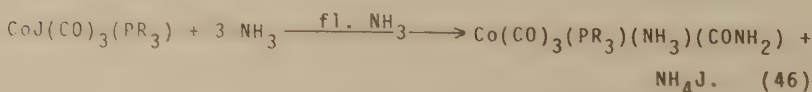
H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann⁷⁴) untersuchten die Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)][\text{HCl}_2]$ mit NH_3 bzw. $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. Bei der Umsetzung in flüssigem NH_3 entstand dabei eine Hydrido-tricarbonyl-kobalt(I)-Verbindung:



In flüssigem Dimethylamin konnte dagegen ein N,N-Dimethyl-carbamoyl-tricarbonyl-triphenylphosphin-kobalt(I)-Komplex isoliert werden:

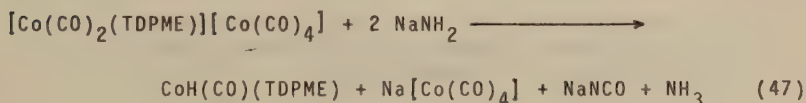


Die Darstellung eines weiteren Carbamoylderivates gelang mit $\text{CoJ}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ in flüssigem NH_3 ⁷⁴):

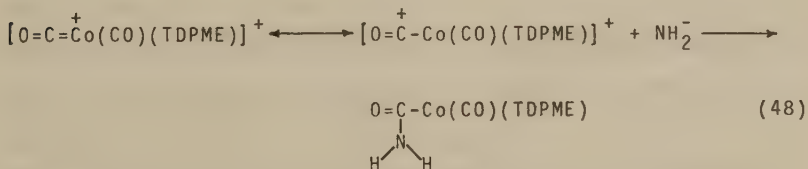


II) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaNH_2

Erhitzt man eine Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF mit suspendiertem NaNH_2 unter Rückfluß, so wird Ammoniak freigesetzt, das durch einen leichten Stickstoffstrom in eine Falle mit verd. H_2SO_4 übergetrieben wird. Nach Abfiltrieren der Reaktionslösung von überschüssigem NaNH_2 , kann in diesem NaNCO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das dunkelrotbraune Filtrat wird über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt. Hierbei zersetzt sich das im Filtrat enthaltene $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ im Säulenmaterial. Aus dem gelben Eluat fällt auf Zugabe von Petroläther die bereits auf anderem Wege gemäß den Gleichungen (29), (40) und (42) dargestellte Hydridoverbindung $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ aus.

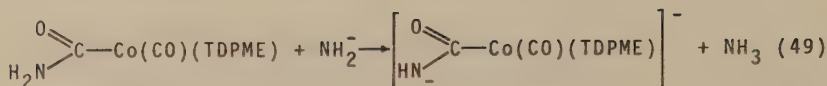


Der Reaktionsverlauf zum Hydridokomplex wird erklärlich, wenn man einen Carbamoyl-carbonyl-kobalt(I)-Komplex, der durch nucleophilen Angriff des NH_2^- -Ion auf das positivierte C-Atom einer CO-Gruppe entstanden ist, als Zwischenstufe annimmt.

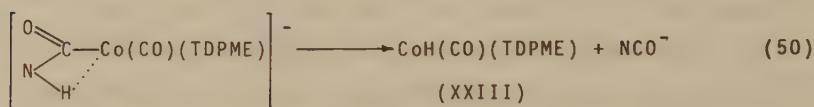


Die Protonen der Säureamidgruppierung haben schwach sauren Charakter, weshalb durch weitere NH_2^- -Base erneut ein Proton

abspaltbar ist:



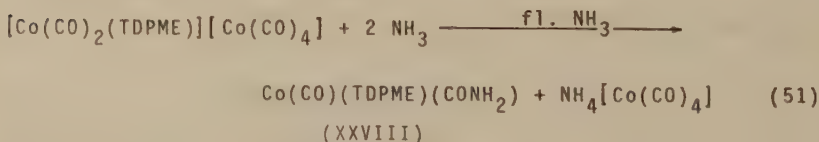
Im weiteren Verlauf kann durch Wasserstoffwanderung an das Kobaltatom unter gleichzeitiger Eliminierung von NCO^- der Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXIII) gebildet werden.



Der als Zwischenstufe postulierte Carbamoylkomplex konnte, wie unten beschrieben, isoliert werden

III) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur

Zur Isolierung des oben postulierten Zwischenproduktes $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ wird $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ im Einschlußrohr mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur 12 Stunden zur Reaktion gebracht.

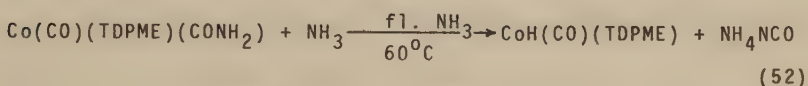


Man erhält den orangefarbenen, in trockenem Zustand stabilen

Carbamoyl-carbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXVIII). Mitentstandenes $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wird mit flüssigem NH_3 ausgewaschen.

$\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ ist immer mit Spuren Ausgangsmaterial verunreinigt. Dieses ist jedoch nur IR-spektroskopisch, nicht aber analytisch nachweisbar. Eine Reinigung des Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexes mit organischen Solventien ist nicht möglich, da dieser darin leicht zerfällt. Als eines dieser Zerfallsprodukte konnte $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ identifiziert werden.

Wie H. Behrens und H. Schlenker⁷⁵⁾ zeigen konnten, findet beim Erhitzen des Carbamoyl-carbonyl-kobalt(I)-Komplexes (XXVIII) auf 60°C in flüssigem NH_3 während 72 Stunden eine quantitative Umlagerung in den Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-komplex (XXIII) statt (Gl. 52).

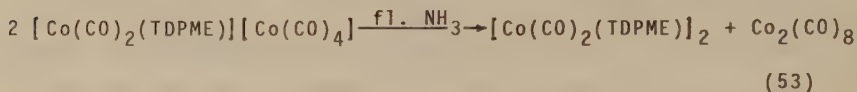


IV) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in flüssigem NH_3 bei 60°C

Erhitzt man $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in flüssigem NH_3 ohne Abtrennung des gemäß Gl. (51) entstehenden $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ drei Stunden auf 60°C , so erhält man nicht $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$, sondern $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$. Dieser Komplex wurde von H. Behrens und W. Aquila²²⁾ aus dem Olefinkomplex $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Co}_2(\text{CO})_4$ durch Substitution mit TDPME erhalten. In der vorliegenden Arbeit trat er bei der Basenreaktion nach Gl. (39) als Nebenprodukt auf.

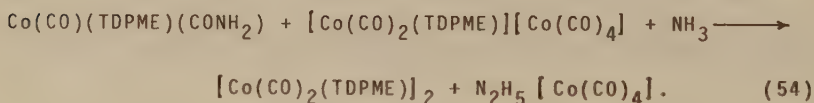
75) H. Behrens u. H. Schlenker, unveröffentlichte Ergebnisse.

Die Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ durch Synpropor-
tionierung gemäß Gl. (53) erscheint unwahrscheinlich, da das

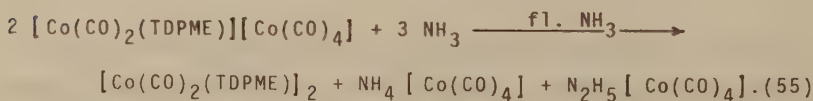


gebildete $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter CO-Eliminierung sekundär eine Basen-
reaktion gemäß Gl. (1) eingehen sollte. Die Gasanalyse ergibt
jedoch, daß bei obiger Umsetzung kein CO eliminiert wird.

Als Arbeitshypothese wird daher angenommen, daß das pri-
mär entsprechend Gl. (51) gebildete Carbamoyl $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})$ -
 (CONH_2) sich mit noch nicht umgesetztem Ausgangsprodukt gemäß
Gl. (54) umsetzt:



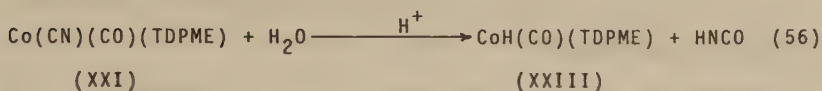
Die Gesamtgleichung lautet dann:



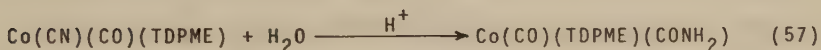
Der Nachweis der Bildung von Hydrazinium-tetracarbonyl-kobal-
tat(-I) konnte nicht erbracht werden, da es wie auch das
Ammonium-tetracarbonyl-kobaltat(-I) nur in flüssigem NH_3 sta-
bil ist. Bei Abwesenheit dieses Solvens tritt Zersetzung ein.
(Bildung von NH_3 , $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und
anderen Zerfallsprodukten)

V) Säurekatalysierte Hydrolyse von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$

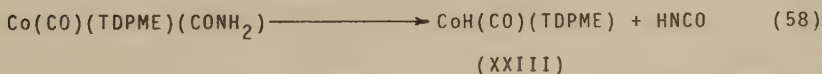
Der in Kapitel E beschriebene Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXI) geht mit Wasser bei Anwesenheit von Spuren HClO_4 in den Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplex (XXIII) über.



Es wird angenommen, daß eine säurekatalysierte Anlagerung von H_2O an den Cyanokomplex (XXI) stattfindet. Als Zwischenprodukt ist auch hier ein Carbamoyl-carbonyl-kobalt(I)-Komplex zu formulieren (Gl. 57).



Der Carbamoylkomplex geht dann unter Abspaltung von HNCO und Wasserstoffwanderung in den Hydridokomplex (XXIII) über.



Die katalysierende Säure darf nur in Spuren zugegeben werden, da $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ Perchlorsäure gemäß Gl. (31) oxydativ anlagert. HNCO läßt sich im wässrigen Filtrat der Reaktionslösung nachweisen, indem man dieses alkalisch macht und mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung wird NCO^- im Rückstand IR-spektroskopisch an Hand seiner $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ -Bande bei ca. 2165 cm^{-1} identifiziert.

VI) Diskussion der IR-Spektren von $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$

$\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ zeigt im IR-Spektrum eine sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1896 cm^{-1} (Tab. 22). Die für die Säureamidgruppierung charakteristischen Schwingungen wurden größtenteils aufgefunden und sind in Tabelle 22 mit ihren Zuordnungen aufgeführt.

Tab. 22. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ in cm^{-1} .

Zuordnung	KBr
$\nu(\text{NH})$	3520 s-m, b
$\nu(\text{CO})$	1896 sst
$\nu(\text{C=O})$	1575 m
+ $\nu(\text{C=N})$	
+ $\delta(\text{NH}_2)$	
$\gamma(\text{NH}_2)$	1533 m-st
	1205 m
	1187 m
$\gamma(\text{NH}_2)$	1047 s
$\delta_{\gamma}(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ bzw. $\nu_2(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	710 m
$\delta_{\gamma}(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix})$	618 m
$\delta(\text{CoCO})$	551 m-st
$\nu(\text{CoC})$	503 m-st
$\nu(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix})$	453 m

Abkürzungen wie in Tab. 1.

Man unterscheidet die Absorptionen der (NH_2) -Gruppe $\nu(\text{NH})$, $\delta(\text{NH}_2)$, $\rho(\text{NH}_2)$ und $\gamma(\text{NH}_2)$ von denen des $(\text{Co}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{N}})$ -Gerüsts. Letzterem wird auf Grund bisheriger röntgenographischer Untersuchungen an Carbamoylkomplexen⁷⁶⁾ eine planare Anordnung zugesprochen. Unter Zugrundelegung einer lokalen C_s -Symmetrie, sind für die $(\text{Co}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{N}})$ -Gruppe folgende Schwingungen⁷⁴⁾ zu erwarten: $\nu(\text{CO})$ A' , $\nu(\text{CN})$ A' , $\nu(\text{CoC})$ A' , $\gamma(\text{Co}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{N}})$ A'' , $\delta(\text{Co}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{N}})$ A' und $\delta(\text{Co}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{N}})$ A' . Die gekoppelten (CO) - und (CN) -Valenzschwingungen sind unter den Absorptionen von 1575, 1569 und 1533 cm^{-1} zu suchen. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Banden zu den jeweiligen Schwingungen ist jedoch nicht möglich, da in diesem Gebiet auch die (NH_2) -Deformationsschwingung auftritt und Kopplungen zwischen den 3 Schwingungen bestehen können. Die restlichen Gerüstvalenz- und Gerüstdeformationsschwingungen sind nicht mit letzter Eindeutigkeit zuzuordnen, da in diese Gebiete auch Absorptionen des Phosphinliganden fallen.

VII) IR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$

Das IR-Spektrum des nach Gl. (55) erhaltenen Komplexes $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ gleicht in allen Absorptionen dem IR-Spektrum der analogen gemäß Gl.(39) als Nebenprodukt erhaltenen Verbindung. [$\nu(\text{CO})$: 2032 m, 1980 m-st und 1924 sst cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730 s Sch und 1735 s-m cm^{-1} ; aufgenommen in CH_2Cl_2]

76) G. L. Breneman, D. M. Chipman, C. J. Galles u. R. A.

Jakobson, Inorg. chim. Acta 3,447 (1969).

VIII) IR-Spektren von CoH(CO)(TDPME)

Die IR-Spektren der gemäß den Gl. (47) und (56) erhaltenen Verbindungen CoH(CO)(TDPME) decken sich im wesentlichen mit denen von CoH(CO)(TDPME) , die nach den Gleichungen (29), (40) und (42) dargestellt wurden. Die Identifizierung erfolgt hauptsächlich an Hand der $\nu(\text{CoH})$ bei 1935 bzw. 1936 cm^{-1} und der $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1863 bzw 1864 cm^{-1} .

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Allgemeine Vorbemerkungen

I) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas dient N_2 , das mittels einer $CrSO_4$ -Lösung nachgereinigt und mit konz. H_2SO_4 , festem KOH und P_4O_{10} getrocknet wird. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkrohre sowie dickwandige Einschlußrohre mit stählernen Schutzhülsen. Die verwendeten Lösungsmittel sind vollständig wasserfrei und N_2 -gesättigt. Das verwendete NH_3 wird einer Stahlflasche entnommen, in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis in das Reaktionsgefäß kondensiert.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase werden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet.

II) Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse. Zur Bestimmung von Kobalt, Phosphor und Lithium schließt man die Verbindungen mit Na_2O_2 und Äthylen-

glykol in einer Parr-Bombe nach B. Wurtzschmitt⁷⁷⁾ auf. Kobalt wird als $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$ gefällt und ausgewogen. Phosphorbestimmungen erfolgen gravimetrisch durch Fällung als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ und Auswiegen als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Der Lithiumgehalt der Verbindungen wird flammenphotometrisch ermittelt.

Zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod wird die Substanz nach der Methode der Kolbenverbrennung⁷⁸⁾ aufgeschlossen. Die Bestimmung von Chlorid erfolgt durch Titration mit 0,01 n $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon. Bromid und Jodid werden bei der Verbrennung zu Bromat bzw. Jodat oxydiert und nach Zusatz von KJ mit 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung jodometrisch bestimmt.

III) Bemerkungen zu den Messungen

Sämtliche IR-Spektren werden im Bereich von 4000 - 250 cm^{-1} vollständig registriert und nach Möglichkeit weitgehend zugeordnet. Im Bereich von 4000 - 600 cm^{-1} gelangen die Verbindungen in Form von KBr-Preßlingen und im Bereich von 700 - 200 cm^{-1} als Nujolsuspensionen zur Aufnahme. Je nach den Lösungseigenschaften der Verbindungen erfolgt zusätzliche Aufnahme der Spektren von 4000 - 200 cm^{-1} in einem Lösungsmittel.

77) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

78) W. Schöninger, Microchim. Acta 1955, 123.

Zu Messungen herangezogene Geräte:

IR	Beckman IR 7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit CsJ-Austauschoptik
	Beckman Gitterspektrograph IR 12
FIR	Beckman, Fourier-Spektralphotometer IR 720
Raman	Cary, Modell 82
^1H - und ^{31}P -NMR	Jeol, Modell JNM-C-60 HL; Jeol, Modell JNMPS-100 mit Nicolet-Rechner Typ 1080
Mol.-Gew.	Hewlett-Packard, Mechrolab 301 A

Die magnetischen Messungen wurden je nach Angabe bei den einzelnen Verbindungen nach der Methode von Gouy⁷⁹⁾ oder der Methode von Faraday⁸⁰⁾ durchgeführt. Die nach Faraday bestimmten magnetischen Momente wurden bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich zwischen 78 und 300⁰K ermittelt

79) W. Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 41.

80) A. Weiß u. H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1973) S. 67.

B) Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze

1) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: Zu einer Lösung von 342 mg (1 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 40 ml Benzol gibt man 624 mg (1 mMol) TDPME portionsweise zu. Unter Aufschäumen entweicht CO und es fallen orangefarbene Nadeln aus. Die abfiltrierten Kristalle (G 3) werden mit zweimal 20 ml Benzol und mit 20 ml Petroläther gewaschen. Die analysenreine anfallende Substanz erweist sich in trockenem Zustand als äußerst luftbeständig. Sie löst sich in polaren Solventien wie Aceton, THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 , während sie in Benzol und Äthanol wenig und in Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist. Ausbeute ca. 90%.

Wird die Reaktion im Einschlußrohr durchgeführt, so kann an der Geissler-Pumpe freigesetztes CO volumetrisch bestimmt werden.

Gasanalyse: 45 ml CO entspr. 2.0 CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (theor. 2 Mol)

$\text{C}_{53}\text{H}_{45}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_3$ (988.7)

Ber.	C	64.39	H	4.59	Co	11.92	P	9.40
Gef.	C	64.84	H	4.66	Co	11.76	P	9.13

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 12,95 mg in 20,06 ml,
 $\nu = 1531 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 155 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

2) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{J}$: Zu 989 mg (1 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]$
 $[\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ gelöst in 40 ml THF gibt man 2,5 ml (ca. 40 mMol)
 CH_3J und erhitzt eine Stunde unter Rückfluß. Nach Filtration
 (G 4) fällt auf Zugabe von 100 ml Äther das orangerote Jodid
 kristallin an, welches nach Umfällen aus Aceton/Äther analy-
 senrein erhalten wird. Es löst sich gut in Aceton, THF, CH_2Cl_2 ,
 CHCl_3 und Acetonitril, etwas in Benzol, jedoch nicht in Äther
 und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 75%.

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{CoJO}_2\text{P}_3$ (866.5)

Ber.	C	59.60	H	4.54	Co	6.80	P	10.72	J	14.64
Gef.	C	59.04	H	4.75	Co	6.72	P	10.35	J	14.40

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 3,55 mg in 20,06 ml,

$\nu = 4897 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 202 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

3) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$: 500 mg (0.51 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]$
 $[\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in 40 ml THF gelöst werden mit 2 ml (ca. 12 mMol)
 60 proz. HClO_4 unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf
 ca. 10 ml wird mit ca. 50 ml Äther eine orangefarbene kristalline
 Verbindung ausgefällt. Zweimaliges Umfällen aus Aceton/Wasser
 und gründliches Waschen mit Wasser und Äthanol ergibt nach
 Trocknung im Hochvakuum die analysenreine Substanz. Ausbeute
 ca. 70%.

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{ClCoO}_6\text{P}_3$ (839.1)

Ber.	C	61.55	H	4.68
Gef.	C	60.99	H	4.71

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 4,20 ml in 20,06 ml,

$\nu = 4003 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 184 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

4) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$: Hierzu löst man 500 mg (0,51 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in 20 ml Aceton und tropft unter Rühren eine filtrierte Lösung von 684 mg (2 mMol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 20 ml Aceton zu. Vorsichtiges Eintropfen von N_2 -gesättigtem Wasser führt zur Abscheidung orangefarbener Kristalle. Durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Wasser gelangt man zur analysenreinen Verbindung. Die Löslichkeit in polaren Solventien ist relativ gut. Ausbeute ca. 50%.

$\text{C}_{67}\text{H}_{59}\text{BCoO}_2\text{P}_3$ (1058.9)

Ber. C 76.00 H 5.62

Gef. C 76.38 H 5.77

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 3,73 mg in 20,06 ml,

$\kappa = 5680 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 170 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

5) $\text{CoJ}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{CH}_3]\text{J}^-$: Eine Lösung von 1,73 g (2 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{J}$ in Aceton wird mit 2 ml (32 mMol) CH_3J einige Tage stehen gelassen. Nach und nach scheiden sich glänzende braunorange Blättchen ab. Diese erweisen sich als äußerst luftempfindlich. Sie lösen sich etwas in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Acetonitril, DMSO und DMF; besser jedoch in einer Mischung 1:1 von Methanol/Benzol. Die Verbindung ist in Methanol, Benzol, THF, Aceton, Äther sowie Kohlenwasserstoffen unlöslich.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{CoJ}_2\text{O}_2\text{P}_3$ (1008.5)

Ber. C 52.40 H 4.20 Co 5.84 J 25.18 P 9.21

Gef. C 52.42 H 4.51 Co 5.55 J 25.12 P 9.03

Leitfähigkeit in CH_2Cl_2 (20°C): 3,25 mg in 20,06 ml,

$\kappa = 6210 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 22 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

C) Tetraedrisch konfigurierte Kobalt(I)-halogenid und pseudo-halogenid-Komplexe und Derivate

I) Verbindungen des Typs $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$)

Die Verbindungen $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) erhält man generell durch UV-Bestrahlung acetonischer Lösungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ bei Anwesenheit der suspendierten Salze MX ($\text{M} = \text{Na}$ bzw. K ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$). Nach ca. zweistündiger Reaktionszeit ist die Umsetzung beendet. Während das Alkalimetall-tetracarbonyl-kobaltat in Aceton gelöst bleibt, kristallisieren die schwerlöslichen Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ aus der Lösung aus. Man filtriert die Verbindungen ab und wäscht überschüssiges Alkalimetallsalz mit N_2 -gesättigtem Wasser heraus. Eine weitergehende Reinigung erfolgt durch Lösen in CH_2Cl_2 und Ausfällen mit Petroläther. Alle Verbindungen lösen sich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Acetonitril und DMF, sind in THF wenig und in Aceton, Benzol, Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Die Einwaage an $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ beträgt jeweils ca. 990 mg (ca. 1 mmol). Die Alkalimetallsalze werden in grossem Überschuß 2 - 3 g zugesetzt. Die Ausbeute beträgt in allen Fällen ca. 80%.

1) $\text{CoCl}(\text{TDPME})$: beigefarbene Kristalle

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ClCoP}_3$ (719.1)

Ber.	C	68.48	H	5.46	Cl	4.93
Gef.	C	68.92	H	6.22	Cl	4.80

In CH_2Cl_2 keine Leitfähigkeit feststellbar.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 : 670

Magnetische Messung nach Gouy: $\mu_{\text{eff}} = 3.05 \text{ B.M. } (19^\circ\text{C})$

2) $\text{CoBr}(\text{TDPME})$: beigefarbene Kristalle

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{BrCoP}_3$ (763.5)

Ber. C 64.49 H 5.14 Br 10.46

Gef. C 65.25 H 5.03 Br 10.32

In CH_2Cl_2 keine Leitfähigkeit feststellbar.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 : 710

Magnetische Messung nach Gouy: $\mu_{\text{eff}} = 3.06 \text{ B.M. } (19^\circ\text{C})$

3) $\text{CoJ}(\text{TDPME})$: ziegelrote Kristalle

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{CoJP}_3$ (810.6)

Ber. C 60.76 H 4.85 Co 7.27 J 15.66 P 11.46

Gef. C 60.59 H 5.02 Co 7.36 J 16.05 P 11.01

Leitfähigkeit in CH_2Cl_2 (20°C): 10,40 mg in 20,06 ml,

$\kappa = 3670 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu 3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 : 735

Magnetische Messung nach Gouy: $\mu_{\text{eff}} = 3.03 \text{ B.M. } (19^\circ\text{C})$

4) $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$: beigefarbene Kristalle

$\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{CoNOP}_3$ (725.6)

Ber.	C	69.51	H	5.42	Co	8.12	N	1.94	P	12.81
Gef.	C	69.96	H	4.93	Co	8.34	N	1.90	P	12.26

In CH_2Cl_2 keine Leitfähigkeit feststellbar.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 : 704

Magnetische Messung nach Faraday: $\mu_{\text{eff}} = 2.96$ B.M. (24°C)

$$\mu_{\text{eff}} = 2.95 \text{ B.M. } (4^\circ\text{C})$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.95 \text{ B.M. } (-18^\circ\text{C})$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.95 \text{ B.M. } (-78^\circ\text{C})$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.85 \text{ B.M. } (-195^\circ\text{C})$$

5) $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$: braune Kristalle

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{CoN}_3\text{P}_3$ (725.7)

Ber.	C	67.86	H	5.42	Co	8.12	N	5.79	P	12.81
Gef.	C	67.87	H	5.08	Co	7.68	N	5.99	P	12.20

In CH_2Cl_2 keine Leitfähigkeit feststellbar.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 : 695

Magnetische Messung nach Faraday: $\mu_{\text{eff}} = 2.76$ B.M. (24°C)

$$\mu_{\text{eff}} = 2.76 \text{ B.M. } (0^\circ\text{C})$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.76 \text{ B.M. } (-16.8^\circ\text{C})$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.77 \text{ B.M. } (-72.5^\circ\text{C})$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.63 \text{ B.M. } (-195^\circ\text{C})$$

II) Umsetzungen von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit CO

Ca. 1 mmol der paramagnetischen, tetraedrisch konfigurierten Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) werden in ca. 20 ml Aceton suspendiert. Durch diese Suspensionen leitet man CO , das durch alkalische Pyrogallollösung sauerstofffrei gemacht und über P_4O_{10} getrocknet wurde. Binnen einer halben Stunde erhält man klare orangerote Lösungen, aus denen mit ca. 100 ml Petroläther die bicyclischen Dicarbonyl-kobalt(I)-Salze $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ausgefällt werden. Die Ausbeute ist in allen Fällen praktisch quantitativ.

1) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{Cl}$: orangerotes Kristallpulver

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{ClCoO}_2\text{P}_3$ (775.1)

Ber. C 66.63 H 5.07 Cl 4.57

Gef. C 66.34 H 5.59 Cl 4.11

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 57,0 mg in 50 ml,

$\nu = 6810 \text{ l}\cdot\text{Mol}^{-1}$, $\mu = 86 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

2) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{Br}$: orangerote Kristalle

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{BrCoO}_2\text{P}_3$ (819.6)

Ber. C 62.99 H 4.79 Br 9.75

Gef. C 62.33 H 4.85 Br 9.60

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 61,3 mg in 50 ml,

$\nu = 6680 \text{ l}\cdot\text{Mol}^{-1}$, $\mu = 105 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

3) [Co(CO)₂(TDPME)]J: orangerote Kristalle

$C_{43}H_{39}CoJO_2P_3$ (866.5)

Ber. C 59.60 H 4.54

Gef. C 59.90 H 4.50

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 58,6 mg in 50 ml,

$\nu = 7380 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 189 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

III) Reaktion von Co(NCO)(TDPME) mit CO

Suspendiert man ca. 1 mMol Co(NCO)(TDPME) in THF, so nimmt dieses wie obige Halogenkomplexe 2 Mol CO auf. Die Reaktion führt hier aber nur zu einem Gleichgewicht von Co(NCO)(TDPME) und Co(CO)₂(NCO)(TDPME), welches unter CO-atmosphäre weit auf der Seite der Dicarbonylverbindung liegt. Letztere wird aus der Reaktionslösung nach Abfiltrieren von Co(NCO)(TDPME) mit Petroläther ausgefällt. Die Cyanato-dicarbonyl-Kobalt(I)-Verbindung löst sich in Aceton, THF, CH₂Cl₂ und CHCl₃, nicht dagegen in Benzol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 80%.

Co(CO)₂(NCO)(TDPME): grünes Kristallpulver

$C_{44}H_{39}CoNO_3P_3$ (781.7)

Ber. C 67.61 H 5.02 Co 7.53 N 1.79 P 11.88

Gef. C 69.06 H 5.38 Co 7.40 N 1.68 P 11.15

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 43,7 mg in 50 ml,

$\nu = 8940 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 32 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl₃: 647

IV) Hochdruckreaktion von $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ mit CO

500 mg (0,69 mmol) $\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TDPME})$ werden im 500 ml Hochdruckautoklaven mit 300 atü CO -Druck 12 Stunden bei Raumtemperatur behandelt. Man erhält den grünen Cyanato-dicarbonyl-kobalt(I)-Komplex $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NCO})(\text{TDPME})$, der aus Aceton/Petroläther zweimal umgefällt und so rein erhalten wird. Nach analytischer und IR-spektroskopischer Untersuchung erweist sich die Verbindung als identisch mit dem unter III erhaltenen Komplex. Ausbeute ca. 50%.

$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{CoNO}_3\text{P}_3$ (781.7)

Ber.	C	67.61	H	5.02	N	1.79
Gef.	C	67.59	H	5.50	N	1.81

V) Reaktion von $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) mit O_2

Je ca. 500 mg (ca. 0,7 mmol) der Komplexe $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) werden bei -5°C mit über P_{4010} getrocknetem molekularen Sauerstoff in Schlenkrohren eingeschlossen. Nach jeweils 24 Stunden werden die von beige nach rotbraun verfärbten kristallinen Verbindungen im Reaktionsgefäß mit einem rundgeschmolzenen Glasstab zermörsert. Nach Entnahme von Proben für die IR-spektroskopische Untersuchung wird erneut Sauerstoff über die Verbindungen geleitet. Man gelangt so zu den Sauerstoffkomplexen $\text{CoX}(\text{O}_2)(\text{TDPME})$, die neben den Ausgangsverbindungen im Gemisch vorliegen. Eine Abtrennung durch Herauslösen ist nicht möglich, da die Sauerstoffkomplexe in Lö-

sung sofort in phosphinoxidhaltige Produkte übergehen. Die Identifizierung als O_2 -Komplexe erfolgt im wesentlichen auf IR-spektroskopischem Wege an Hand der charakteristischen $\nu(O-O)$ -Banden (siehe Allgemeiner Teil Seite 32).

1) $Co(NCO)(O_2)(TDPME)$: rotbraunes Kristallpulver

$C_{42}H_{39}CoNO_3P_3$ (757.6)

Ber. C 66.60 H 5.19 N 1.85

Gef. C 67.81 H 5.58 N 1.71

2) $Co(N_3)(O_2)(TDPME)$: rotbraunes Kristallpulver

$C_{41}H_{39}CoN_3O_2P_3$ (757.7)

Ber. C 64.99 H 5.20 N 5.55

Gef. C 65.70 H 4.91 N 7.22

VI) $Co(NCO)(TDPME)(C_{14}H_8O_2)$ ($C_{14}H_8O_2$ = Phenanthrenchinon-9.10)

Es werden 725 mg (1 mmol) $Co(NCO)(TDPME)$ in 20 ml Benzol suspendiert. In diese Suspension tropft man unter Rühren 208 mg (1 mmol) Phenanthrenchinon-9.10, gelöst in 20 ml Benzol, zu und erhält eine tiefgrüne Lösung, aus der sich schwarzgrüne Kristalle abscheiden. Diese werden abfiltriert, mit ca. 20 ml Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung löst sich in Aceton, THF und CH_2Cl_2 sehr gut, nicht dagegen in Benzol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 80%.

$C_{56}H_{47}CoNO_3P_3$ (933.9)

Ber.	C	72.02	H	5.07	Co	6.31	N	1.51	P	9.95
Gef.	C	71.98	H	5.09	Co	6.07	N	1.62	P	9.46

Leitfähigkeit in Aceton ($20^{\circ}C$): 44,4 mg in 50 ml,

$\kappa = 10520 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 48 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Mol.-Gew. osmometr. in $CHCl_3$: 680

Magnetische Messung nach Faraday: $\mu_{\text{eff}} = 2.97 \text{ B.M. } (22^{\circ}C)$

$\mu_{\text{eff}} = 2.97 \text{ B.M. } (0^{\circ}C)$

$\mu_{\text{eff}} = 2.97 \text{ B.M. } (-18^{\circ}C)$

$\mu_{\text{eff}} = 2.96 \text{ B.M. } (-68^{\circ}C)$

$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \text{ B.M. } (-195^{\circ}C)$

VII) $Co(CN)(CO)(TDPME)$: 700 mg (0,84 mmol) [$Co(CO)_2(TDPME)$] ClO_4 in 40 ml Aceton/Wasser (1:1) werden mit 500 mg (7,6 mmol) KCN 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Es scheidet sich eine orangefarbene kristalline Verbindung ab, die filtriert und zur Entfernung von überschüssigem KCN und entstandenem $KClO_4$ fünfmal mit ca. 20 ml heißem Wasser gewaschen wird. Die Trocknung erfolgt im Hochvakuum. Der Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplex löst sich in Aceton, THF, Benzol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und ist in Äthanol sowie Kohlenwasserstoffen unlöslich. Ausbeute ca. 70%.

$C_{43}H_{39}CoNOP_3$ (737.7)

Ber.	C	70.02	H	5.33	Co	7.99	N	1.90	P	12.60
Gef.	C	70.49	H	5.15	Co	8.23	N	1.86	P	12.24

In Aceton wurde keine Leitfähigkeit festgestellt.

Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 : 685

D) Hydrido-kobalt(I)-Komplexe und Derivate

I) $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2\cdot\text{BH}_3$: 750 mg (0.99 mmol)
 $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 30 ml THF werden mit 200 mg (5,3 mmol) NaBH_4 im Einschlußrohr bei 60°C erhitzt. Die anfangs rötliche Lösung färbt sich gelb. Nach Einengen auf ca. 10 ml gibt man ca. 50 ml Petroläther zu. Es scheidet sich eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert wird. In acetonischer Lösung wird an einer Säule mit Al_2O_3 chromatographiert. Auf diese Weise wird der Hydrido-Komplex analysenrein erhalten. Die Löslichkeit ist in Aceton, THF, Benzol, Toluol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut. In Äther, Äthanol sowie Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung unlöslich. Ausbeute ca. 80%.

Gasanalyse: kein CO

$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{BCoO}_2\text{P}_3$ (754.5)

Ber.	C	68.45	H	5.74	Co	7.81	P	12.31
Gef.	C	68.11	H	5.53	Co	7.40	P	11.97

In Aceton wurde keine Leitfähigkeit festgestellt.

Mol.-Gew. osmometr. in Benzol: 718

II) CoH(CO)(TDPME): 1,5 g (1,63 mmol) [Co(CO)₂(TDPME)]
 [Co(CO)₄]·C₆H₆ gelöst in 50 ml THF werden mit 500 mg (13,2 mmol)
 suspendiertem NaBH₄ eine Woche bei Raumtemperatur gerührt, wo-
 bei von Zeit zu Zeit durch Anlegen von Vakuum entstandene gas-
 förmige Reaktionsprodukte abgezogen werden. Die Lösung ver-
 färbt sich von rot nach gelb. Nach Abfiltrieren (G 4) wird
 das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das erhaltene Kristall-
 pulver wird in Benzol aufgenommen und über eine Säule mit neu-
 tralem Al₂O₃ chromatographisch gereinigt. Aus der konzentrier-
 ten benzolischen Lösung erhält man auf Zugabe von Petroläther
 ein gelbes kristallines Produkt, das mit wenig Aceton gewa-
 schen und dann abfiltriert wird. Die Verbindung löst sich in
 THF, Benzol, Toluol und CH₂Cl₂, nicht dagegen in Aceton, Ätha-
 nol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 75%.

C₄₂H₄₀CoOP₃ (712.6)

Ber.	C	70.79	H	5.66	Co	8.27	P	13.04
Gef.	C	70.52	H	5.81	Co	8.32	P	12.57

In THF konnte keine Leitfähigkeit festgestellt werden.

Mol.-Gew. osmometr. in Benzol: 703

Die analoge Deuteroverbindung CoD(CO)(TDPME) erhält man auf
 gleichem Wege mit NaBD₄.

C₄₂H₃₉^DCoOP₃ (713.6)

Ber.	C	70.79	H,D	5.66
Gef.	C	72.27	H,D	5.80

III) Umsetzung von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ mit CH_3J zu $\text{CoJ}(\text{TDPME})$:

450 mg (0.64 mMol) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ in 40 ml Benzol gelöst, werden mit 1 ml (ca. 16 mMol) CH_3J unter Rückfluß erhitzt. Es scheidet sich ein ziegelroter Niederschlag ab, der filtriert und je zweimal mit 10 ml Benzol und 10 ml Aceton gewaschen wird. Das entstandene $\text{CoJ}(\text{TDPME})$ wurde in Kapitel C I 3 analytisch charakterisiert. Hier beschränkt sich die Identifizierung auf die Obereinstimmung der IR-Spektren sowie eine Jodanalyse.

Ber. J 15.66 Gef. J 15.38

IV) $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$: 500 mg (0,7 mMol) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ werden in 40 ml Äthanol suspendiert. Auf Zugabe von 1 ml (ca. 6 mMol) 60 proz. HClO_4 erhält man eine gelbe Lösung, aus der auf Zugabe von N_2 -gesättigtem Wasser eine weißliche Verbindung ausfällt. Man filtriert diese ab und wäscht den Rückstand solange mit Wasser, bis dieser neutral reagiert. Der Komplex ist besonders in Lösung äußerst instabil. $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$ löst sich in Aceton, THF und Äthanol, nicht dagegen in Benzol und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 90%.

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{ClCoO}_5\text{P}_3$ (813.1)

Ber.	C	62.04	H	5.08	Co	7.25	P	11.43
Gef.	C	61.63	H	5.39	Co	7.36	P	11.08

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 59,5 mg in 50 ml

$\kappa = 6850 \text{ l Mol}^{-1}$, $\mu = 164 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

E) Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit wässrigem

Alkalimetallhydroxid

I) $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME}) \cdot 3 \text{ Aceton}$: ZU 1g (1,1 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 20 ml Aceton gelöst, gibt man 200 mg (8,4 mmol) LiOH und 20 ml H_2O und erhitzt unter Rückfluß. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der abfiltriert und mit H_2O neutral gewaschen wird. Nachdem mit wenig Aceton ein braunes Nebenprodukt $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ (s. unten) herausgewaschen ist, bleibt eine gelbe kristalline Verbindung zurück. Das erhaltene $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME}) \cdot 3 \text{ Aceton}$ löst sich relativ gut in THF, weniger gut in Benzol und Toluol, sowie sehr wenig in Aceton und nicht in Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 70%.

$\text{C}_{51}\text{H}_{57}\text{CoLiO}_4\text{P}_3$ (892.8)

Ber.	C	68.61	H	6.43	Co	6.60	Li	0.78	P	10.32
Gef.	C	68.64	H	5.95	Co	6.28	Li	0.61	P	10.00

Die Substanz zeigt in THF, Benzol, Toluol und Aceton keine Leitfähigkeit.

II) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$: Das oben erhaltene braune, in Aceton gelöste Nebenprodukt wird chromatographisch an einer Säule mit neutralem Al_2O_3 gereinigt. Aus der eingeeengten Lösung fällt auf Zugabe von Petroläther $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ aus. Ausbeute ca. 10%.

Dieses Produkt wurde bereits auf anderem Wege dargestellt²²⁾.

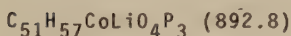
Hier wird es an Hand seines IR-Spektrums und der C,H-Analyse identifiziert.



Ber. C 69.92 H 5.32

Gef. C 69.32 H 5.60

III) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ mit Li: 400 mg (0,27 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$ werden in ca. 20 ml THF mit 600 mg (86,5 mg-Atom) metallischem Lithium unter Rückfluß zwei Stunden erhitzt. Die anfänglich braune Lösung färbt sich allmählich gelbbraun. Die Reaktionslösung wird filtriert (G 4) und aus dem Filtrat durch Zugabe von ca. 100 ml Petroläther ein braungelbes Produkt ausgefällt. Es wird abfiltriert. Nach Waschen mit Aceton erhält man wie oben ein reingelbes $\text{LiCo}(\text{CO})\cdot(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$. Ausbeute ca. 75%.



Ber. C 68.61 H 6.43

Gef. C 68.57 H 6.01

IV) Reaktion von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$ mit H_2O :

Die Hydrolyse von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{TDPME})\cdot 3 \text{ Aceton}$ (500 mg = 0,56 mmol) erfolgt in THF-Lösung (20 ml) mit 5 ml H_2O . Nach ca. 24 Stunden Reaktionszeit wird mit 40 ml Wasser $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ ausgefällt. Ausbeute ist nahezu quantitativ.



Ber. C 70.79 H 5.66

Gef. C 70.27 H 5.05

V) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaOH:

Eine Lösung von ca. 1 g (ca. 1 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 20 ml Aceton wird mit einer wässrigen Lösung von 200 mg (5,0 mmol) NaOH (20 ml) versetzt und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert und fünfmal mit 20 ml Wasser und ca. 10 ml Aceton gewaschen wird. Im Filtrat aus Aceton/Wasser ist CO_3^{2-} nachweisbar. Das abgetrennte gelbe Produkt erweist sich nach IR-spektroskopischer und analytischer (C, H) Untersuchung als $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$. Ausbeute ca. 90%.

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{CoOP}_3$ (712.6)

Ber. C 70.79 H 5.66

Gef. C 69.89 H 4.91

F) Carbamoyl-kobalt(I)-Komplexe und Hydrido-kobalt(I)-Komplexe mit TDPME als Liganden

I) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaNH_2 zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$

800 mg (0,88 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ werden mit 500 mg (12,8 mmol) NaNH_2 in 40 ml THF unter Rückfluß erhitzt. Die dunkle Reaktionslösung wird filtriert (G 4) und über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die eingeengt wird,

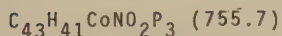
und aus der auf Zugabe von ca. 100 ml Petroläther die Hydrido-
verbindung $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ ausfällt. Ausbeute ca. 50%.



Ber. C 70.79 H 5.66

Gef. C 70.80 H 5.53

II) $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$: Auf ca. 800 mg (ca. 0,9 mmol)
 $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ werden im Einschlußrohr ca. 20 ml
flüssiges NH_3 aufkondensiert. Die Reaktionszeit beträgt 12
Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird das dunkelorange-
farbene $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ auf einer Ammoniakfritte bei
 -33°C mit mehreren Portionen von jeweils ca. 10 - 15 ml flüs-
sigem NH_3 gewaschen. In organischen Solventien, wie THF, Aceton
und Benzol, ist die Verbindung löslich, wobei jedoch sehr
schnell Zersetzung eintritt. Ausbeute ca. 95%.



Ber. C 68.32 H 5.48 Co 7.80 N 1.86 P 12.30

Gef. C 67.62 H 5.30 Co 7.46 N 1.91 P 11.98

III) Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem
 NH_3 bei 60°C zu $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$: Im Einschlußrohr
werden 700 mg (0,77 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit ca.
20 ml flüssigem NH_3 3 Stunden auf 60°C erhitzt. Man erhält
eine dunkelbraune, in flüssigem NH_3 unlösliche Verbindung, die
in benzolischer Lösung an einer Säule mit neutralem Al_2O_3
chromatographisch gereinigt wird. Bei der erhaltenen Substanz

handelt es sich um $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]_2$, das hier im wesentlichen IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Gasanalyse: kein freigesetztes Gas.

Ber. C 69.92 H 5.32

Gef. C 68.99 H 5.22

IV) Reaktion von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$ mit H_2O zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$:

Ca. 500 mg (ca. 0.7 mmol) $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$ werden in 20 ml THF gelöst und mit 1 ml einer 0,006 n HClO_4 -Lösung sowie 10 ml H_2O eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Mit weiterem N_2 -gesättigtem Wasser (ca. 50 ml) wird gelbes $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ ausgefällt. Dieses wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Identifizierung erfolgt IR-spektroskopisch. Das wässrige Filtrat der Reaktionslösung wird mit KOH alkalisch gemacht und das Lösungsmittel verdampft. Im Rückstand kann NCO^- IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

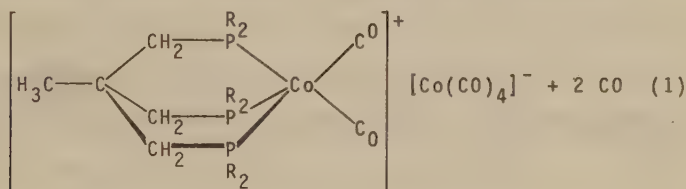
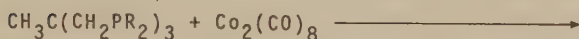
$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{CoOP}_3$ (712.6)

Ber. C 70.79 H 5.66

Gef. C 70.80 H 4.87

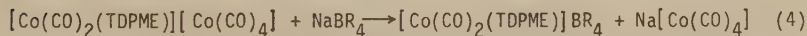
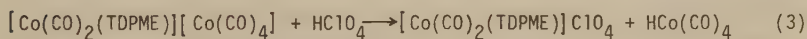
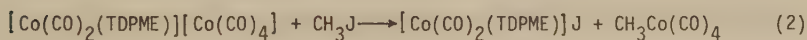
Z U S A M M E N F A S S U N G

1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-äthan (TDPME) setzt sich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Valenzdisproportionierung und Eliminierung von CO im Sinne folgender Gleichung (1) um:



$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3 = \text{TDPME}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{ gilt allgemein}]$

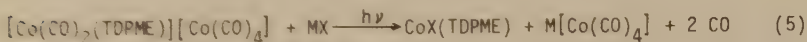
Das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ kann durch Umsetzungen gemäß den Gleichungen (2) - (4) gegen J^- , ClO_4^- und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ausgetauscht werden.



Im folgenden dient das bicyclische Dicarbonyl-kobalt(I)-Kation als Ausgangsbasis zur Darstellung verschiedener Kobalt(I)-Komplexe, in denen das dreizählige TDPME zwei- und dreifach koordinierend wirkt.

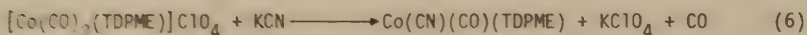
Bestrahlt man $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Aceton in Gegenwart von suspendierten Alkalimetallhalogeniden und -pseudo-

halogeniden mit UV-Licht, so erhält man tetraedrisch konfigurierte, paramagnetische Kobalt(I)-Komplexe der Zusammensetzung $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$) [Gl. (5)].

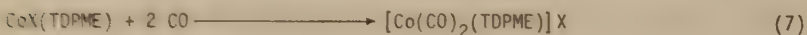


($\text{M} = \text{Na}$ bzw. K ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{N}_3$)

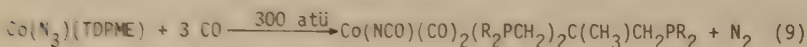
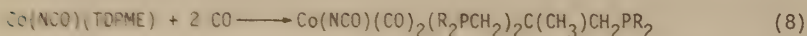
$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ reagiert unter den oben genannten Bedingungen überraschenderweise nicht mit KCN . Stattdessen setzt sich letzteres mit $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{ClO}_4$ gemäß Gl. (6) zu dem Cyano-monocarbonyl-kobalt(I)-Komplex $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{TDPME})$ um.



Die tetraedrischen Halogeno- und Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe nehmen in Lösung entsprechend den Gleichungen (7) - (9) CO auf und bilden hierbei wieder Dicarbonyl-Komplexe.



($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)



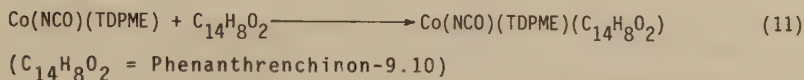
Während der Phosphinligand TDPME in den Salzen $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) monometallisch-dreifach-koordinierend wirkt, fungiert er in $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ lediglich monometallisch-zweifach-koordinierend

Im Festzustand addieren $\text{CoX}(\text{TDPME})$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) molekularen Sauerstoff [Gl. (10)]. In Lösung sind diese O_2 -Komplexe



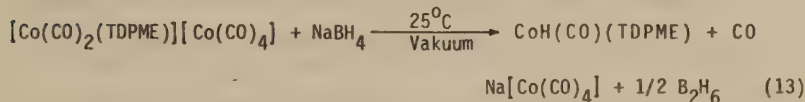
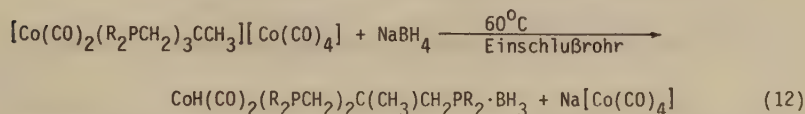
nicht stabil und zerfallen in uneinheitlicher Reaktion.

Ein stabiles Additionsprodukt entsteht dagegen bei der Umsetzung von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{TDPME})$ mit Phenanthrenchinon-9.10 [Gl. (11)] .

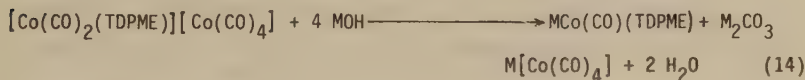


Bemerkenswerterweise zeigt dieser Anlagerungskomplex einen Paramagnetismus, der dem von zwei ungepaarten Elektronen entspricht.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen setzt sich $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaBH_4 zu zwei unterschiedlichen Hydrido-kobalt(I)-Komplexen um [Gl. (12) und (13)] .

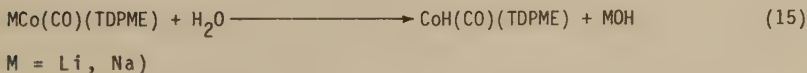


Mit Alkalimetallhydroxid unterliegt $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ einer Basenreaktion [Gl. (14)] .



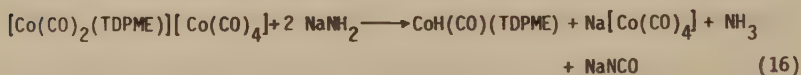
($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$)

Die Komplexe $\text{MCo}(\text{CO})(\text{TDPME})$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) hydrolysieren jedoch in Wasser zu dem oben erwähnten $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ [Gl. (15)] .

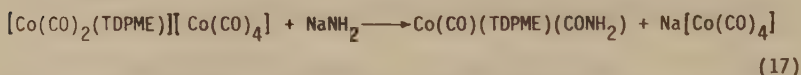


Während die Hydrolyse bei $\text{NaCo}(\text{CO})(\text{TDPME})$ so schnell verläuft, daß dieses in Substanz nicht isoliert werden konnte, geht sie beim entsprechenden nichtionischen Lithiumderivat so langsam vonstatten, daß es als Aceton-Addukt gefaßt werden konnte.

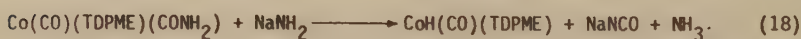
Den gemäß Gl. (13) und (15) zugänglichen Hydrido-Komplex $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ erhält man auch bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TDPME})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaNH_2 [Gl. (16)].



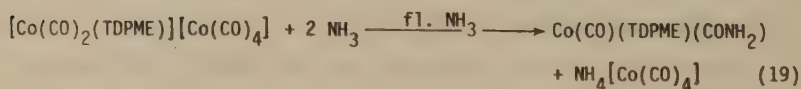
Als nichtfaßbares Zwischenprodukt wird dabei ein Carbamoyl-Komplex $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ angenommen [Gl. (17)].



$\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ lagert sich unter Wasserstoffwanderung und Abspaltung von NCO^- in $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TDPME})$ entsprechend Gl. (18) um:



Dient nicht NaNH_2 sondern flüssiges NH_3 als Reagens, so läßt sich der oben als Zwischenprodukt postulierte Carbamoyl-Komplex $\text{Co}(\text{CO})(\text{TDPME})(\text{CONH}_2)$ gemäß Gl. (19) in Substanz erhalten.



LEBENS LAUF

Joachim Schindler,

geboren am 8. Februar 1943 in Magdeburg

als Sohn des Betriebsorganisators Alfred Schindler

und seiner Ehefrau Gabriele, geb. Schilling.

Seit dem 5. Juni 1971 verheiratet.

Schulbildung:

1949 - 1953 : Volksschule in Berlin, München und Frankfurt

1953 - 1964 : Realgymnasium in Frankfurt, Wiesentheid,
Nürnberg und Fürth/Bay.

Reifezeugnis der Oberrealschule Fürth/Bay.

vom 22. Juli 1964

Wehrdienst vom 1. Oktober 1964 bis 30. September 1966.

Studium:

Seit dem Wintersemester 1966/67 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 7. November 1969

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 25. Mai 1971

Diplomarbeit von September 1971 bis Juni 1972:

"Das komplexchemische Verhalten von Dikobaltoctacarbonyl
gegenüber polyfunktionellen P-Liganden"

Ab 1. September 1971 studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie II der Univer-
sität Erlangen-Nürnberg.

Copie - Center 2000
852 ERLANGEN • Obere Karlstr. 30